

SÉRIE A. N° 1023

N° D'ORDRE :

1859

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. DUFFIEUX

1^{re} THÈSE. — SUR L'ORIGINE DE QUELQUES SPECTRES DE BANDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **11** ~~juin~~ **Juin 1925** devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

FABRY
LESPIEAU } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 1023

N° D'ORDRE :

1859

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. DUFFIEUX

1^{re} THÈSE. — SUR L'ORIGINE DE QUELQUES SPECTRES DE BANDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

11

Soutenues le **Juin 1925** devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

FABRY
LESPIEAU } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
A. HALLER.
A. JOANNIS.



Professeurs.....

E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
HAUG.....	Géologie.
H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
DANGEARD.....	Botanique.
MAURAIN.....	Physique du Globe.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JULIA.....	Mathématiques générales.

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR H. BUISSON

A MADAME M. DUFFIEUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR L'ORIGINE DE QUELQUES SPECTRES DE BANDES

Par M. DUFFIEUX

INTRODUCTION

Il est généralement admis que les spectres de raies sont émis par les atomes et les spectres de bandes par les molécules. « Cette conclusion », dit Kayser dans son *Handbuch der Spectroscopie*, « est extraordinairement fréquente ». Elle semble très généralement justifiée en ce qui concerne les spectres de raies. En ce qui concerne les spectres de bandes, les arguments sont plus rares et plus discutables. Le meilleur est fourni par les spectres des composés : ceux-ci émettent toujours des spectres de bandes. Tout au plus était-il logique d'en déduire que les spectres des molécules ne sont probablement jamais des spectres de raies ; mais on en a conclu que les spectres des atomes ne sont jamais des spectres de bandes. On ajoutait ainsi une différence à toutes celles qui dans un long parallèle séparent les deux catégories : différences dans l'aspect, la loi de répartition des raies, la sensibilité aux divers agents physiques.

Cette conviction a reçu une nouvelle force de la théorie des quanta. Schwarzschild (1) a donné une théorie quantique des spectres de bandes qui a été le point de départ de nombreux travaux. On en trouvera un exposé dans le livre bien connu de Sommerfeld : *Atombau und Spectrallinien* (chap. XII).

Dans cette théorie la particule lumineuse est une molécule tournant autour d'un axe. L'émission accompagne des variations simultanées de l'énergie cinétique de rotation, de l'énergie interne de vibration, et du moment d'inertie de la molécule. Cette théorie s'applique parfaitement à certaines bandes d'absorption dans l'infra-rouge lointain. Dans le domaine visible et l'ultra-violet, elle conduit à une classification heureuse des suites de raies dans quelques spectres; elle donne de la dispersion des raies dans les suites une loi numérique analogue à celle de Deslandres et dont la forme est acceptable.

Cependant quelques physiciens ont proposé d'attribuer certains spectres de bandes à des atomes. Deslandres (2) attribua il y a déjà longtemps le groupe négatif de l'azote à l'atome. Hamy (3) a montré que le second groupe du même corps a même origine. D'un autre côté Nagaoka (4), Stark (5), Ritz (6), Kilchling (7), ont proposé des modèles d'atome et des théories de l'émission des spectres de bandes qui la rendent possible aussi bien par l'atome que par la molécule. A la vérité ces derniers n'ont apporté aucun fait nouveau ni aucune discussion nouvelle; cette proposition est chez eux, la suite d'une conception *à priori* du mécanisme de l'émission.

Or l'étude de la largeur des raies spectrales permet de déterminer la masse des particules qui les ont émises indépendamment de toute théorie de l'émission. Sous certaines conditions, que je discuterai ultérieurement, l'agitation thermique est la même dans les gaz lumineux et non lumineux à la même température. De la vitesse des particules lumineuses résulte, par suite de l'effet Doppler-Fizeau, des variations de fréquence et un élargissement des raies qui ne dépend que de la température absolue et de la masse des particules. Il est donc possible d'utiliser la mesure de la largeur des raies pour déterminer l'origine des spectres. C'est ce qu'avait essayé Michelson (8), malheureusement dans des

conditions où d'autres causes d'élargissement, mal connues alors, venaient s'ajouter à l'élargissement thermique. Plus récemment cette méthode a été appliquée par Buisson et Fabry (11) aux spectres de raies des gaz rares, par Hamy (3) au second groupe positif du spectre de bandes de l'azote, par Gehrcke et Lau (9), aux deux spectres de l'hydrogène, et par R. T. Merton (10) à des raies du calcium, du baryum et du strontium, aux deux spectres de l'argon, au spectre de bandes de l'hélium et à quelques raies du second spectre de l'hydrogène.

J'ai entrepris d'étudier par cette méthode le second spectre de l'hydrogène, et quelques spectres de bandes.

Dans une première partie, j'exposerai les différentes causes d'élargissement des raies spectrales et les conditions dans lesquelles elles se réduisent à la seule agitation thermique ; puis je décrirai la méthode par laquelle j'ai déterminé la largeur des raies et les appareils que j'ai utilisés. La deuxième partie sera uniquement consacrée à mes expériences.

Ce travail a été fait à la Faculté des Sciences de Marseille. Je dois la plus grande reconnaissance à M. Buisson qui m'a constamment guidé dans la suite de mes travaux, et a bien voulu mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire et de sa longue expérience. Je remercie beaucoup M. Fabry qui a eu l'obligeance de s'intéresser à mes recherches et dont les conseils m'ont été précieux.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Causes d'élargissement des raies spectrales.

1. **Causes internes d'élargissement.** — Une raie parfaitement fine correspond à la réception par l'observateur d'une vibration sinusoïdale homogène, c'est-à-dire de fréquence, d'amplitude et de phase constantes. Or l'étude de l'émission conduit à concevoir une particule lumineuse isolée comme la source de vibrations dont l'homogénéité est presque parfaite. Les seuls défauts d'homogénéité inhérents à l'émission même peuvent être :

1° la longueur finie des trains d'ondes émis par une particule ;

2° l'amortissement des oscillations au cours de l'émission de ce train d'ondes.

L'addition de tous les trains d'ondes de phase quelconque et d'amplitude variable émis par une masse gazeuse donne non une fréquence unique, mais une raie élargie. Cet élargissement dû aux seules causes internes est si faible qu'il n'a pu être encore mis en évidence. Aucune des théories existantes n'a donc reçu la consécration de l'expérience. Toutefois elles peuvent nous donner une idée de son importance.

La théorie électromagnétique de Lorentz prévoit l'amortissement de la vibration, mais le prévoit très faible. Il faudrait une quinzaine de millions de périodes pour que l'amplitude fût réduite à la moitié de sa valeur. L'élargissement qui en

résulte serait de l'ordre du $1/10\,000$ d'Angström. L'effet serait complètement masqué par l'agitation thermique. L'existence même de cette cause d'élargissement est contestée par la théorie des quanta. Celle-ci admet que l'émission se fait avec une amplitude constante. La seule cause qui subsiste alors est la limitation des trains d'ondes. Les seules données certaines sur la durée de l'émission sont déduites de l'expérience.

Celle-ci ne nous fournit qu'une limite inférieure de cette durée. D'après Buisson et Fabry (11) un tube de krypton plongé dans l'air liquide donne des interférences visibles avec une différence de marche de $950\,000$ longueurs d'ondes. Or la largeur calculée d'après cette limite est expliquée presque entièrement par la seule agitation thermique. La différence semble attribuable à un écart entre la température réelle du gaz et celle de la paroi du tube plutôt qu'à l'existence d'une cause étrangère d'élargissement. Réduit aux seules causes internes l'élargissement de la raie serait donc beaucoup plus faible. L'amortissement, s'il existe, est donc de l'ordre prévu par la théorie de Lorentz. De toute façon la longueur des trains d'ondes est suffisante pour que l'effet de leur limitation soit insignifiant.

2. Elargissement thermique. — Soit ν_0 la fréquence émise par les particules que je supposerai identiques à tous égards. Si u désigne la projection de la vitesse de l'une d'elles sur la direction dans laquelle est faite l'observation et V la vitesse de la lumière, la fréquence reçue est :

$$(1) \quad \nu = \nu_0 \left(1 + \frac{u}{V} \right).$$

De la loi de répartition des vitesses u entre les particules lumineuses, on peut déduire la répartition des intensités entre les fréquences ν observées. Supposons que la répartition des vitesses obéisse à la loi de Maxwell. Parmi les n par-

ticules contenues dans le gaz le nombre de celles dont les vitesses sont comprises entre u et $u + du$ est :

$$(2) \quad dn = n \sqrt{\frac{4}{\pi v^2}} e^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}} du.$$

Dans cette formule v est la vitesse moyenne thermique qui ne dépend que de la masse moléculaire et de la température du gaz ; l'intensité émise par ces dn particules est évidem-

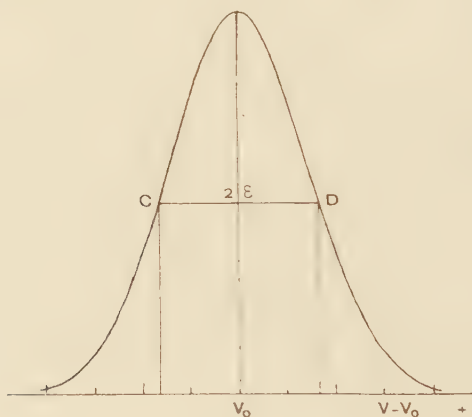


Fig. 1.

ment proportionnelle à dn . Elle est répartie dans l'intervalle de fréquence $d\nu$

$$(3) \quad d\nu = \frac{v_0}{v} du.$$

Des équations 2 et 3 on déduit facilement par intégration la fonction qui donne l'intensité i de la fréquence ν

$$(4) \quad i = i_0 \cdot e^{-\frac{4}{\pi v^2} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu} \right)^2}.$$

La courbe représentative (fig. 1) est une courbe en cloche ayant un maximum pour la fréquence ν_0 et symétrique par

rapport à cette fréquence. On convient d'appeler largeur de la raie la différence 2ε des abscisses des points C et D où l'intensité est réduite à la moitié de l'intensité maximum. On l'exprime généralement, non en fréquences, mais en unités d'Angström. Cette largeur ne dépend que de la température absolue T et de la masse des particules. En exprimant cette dernière dans le système des poids moléculaires chimiques on a :

$$(5) \quad \varepsilon = 2,58 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Les expériences de Michelson (8) et les discussions de Schönrock (12) avaient apporté une confirmation intéressante de cette théorie. Mais celle-ci n'a été définitivement établie que par les expériences de Buisson et Fabry (11). Elles ont montré que le passage du courant électrique et le phénomène de l'émission n'altéraient pas sensiblement l'agitation thermique antérieure du gaz. Les largeurs des raies sont exactement celles qui sont calculées d'après la théorie précédente en supposant que la température du gaz est celle de l'appareil qui le contient.

3. Elargissement électrique. — La fréquence émise par une particule varie lorsque l'émission se fait dans un champ électrique d'origine extérieure. Ce changement de fréquence dit « effet Stark », se traduit, tantôt par une décomposition de la raie en plusieurs composantes, tantôt par un simple déplacement. Or nous savons qu'il existe des charges électriques et par conséquent des champs électriques au voisinage de tous les atomes et de toutes les molécules et que dans les gaz lumineux il existe généralement des ions positifs et négatifs. L'action perpétuellement variable de ces champs sur les particules lumineuses doit se traduire par un élargissement des raies sensibles à l'effet Starck.

Les champs des molécules neutres sont peu étendus, ils

n'agissent que pendant un temps très court au moment des chocs ; ils n'ont d'effet que s'ils sont nombreux, c'est-à-dire si la pression est élevée. Nous étudierons leur effet sous le titre d'élargissement par chocs ou par pression. Au contraire l'influence du champ d'un ion se fait sentir dans un rayon beaucoup plus grand. L'élargissement dû à cette origine est lié à la densité des ions, c'est-à-dire dans le cas de l'excitation électrique, à la densité du courant. C'est à lui que l'on réserve le nom d'élargissement électrique. Son existence ne fait aucun doute. Stark (13) a vérifié sur un grand nombre de spectres, que dans tous les cas où l'élargissement est dû à la densité du courant, il a la grandeur et la dissymétrie qui peuvent être prévues d'après le mode de décomposition de la raie sous l'influence du champ électrique. Plus récemment, Hulburt (14) a montré que l'élargissement des raies H_α , H_β , H_γ dans l'étincelle était bien dû à leur décomposition par les champs électriques des ions.

Cet élargissement sera important dans l'étincelle, surtout condensée, dans l'arc, dans les flammes riches en ions. D'après Stark, peu de raies présenteraient un élargissement sensible lorsque la densité du courant électrique est inférieure à 10 milliampères par millimètre carré. J'ai toujours utilisé des densités de courant inférieures à cette limite, et j'ai toujours vérifié si un accroissement de la densité de courant produisait un accroissement mesurable de la largeur des raies.

4. Elargissement par chocs ou par pression. — Cette cause d'élargissement est connue depuis longtemps. Elle a été signalée d'abord par lord Rayleigh (15). Elle fut étudiée pour la première fois théoriquement et expérimentalement par Michelson (16). Elle a été depuis l'objet de nombreux travaux théoriques et de quelques travaux expérimentaux.

Les diverses théories ne diffèrent entre elles que par la conduite des calculs et le degré d'approximation. Elles ont toutes le même fondement. Elles considèrent la durée des

chocs comme infiniment courte par rapport au temps d'émission libre : les perturbations sont équivalentes à de brusques changements de phase et d'amplitude. La lumière émise par une masse gazeuse est finalement la somme de trains d'ondes de phase quelconque dont la durée moyenne est celle du libre parcours moyen. En négligeant les autres causes d'élargissement le calcul montre que la raie est élargie symétriquement. La courbe donnant l'intensité en fonction de la fréquence a même forme que la courbe donnée figure 1 pour l'élargissement thermique. Schönrock a donné de la demi-largeur une formule qui est restée classique :

$$(6) \quad \varepsilon' = 2,15 \cdot 10^{-7} \frac{\lambda^2}{L} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

où L est le libre parcours moyen.

L'expérience vérifie effectivement que la largeur de la raie croît proportionnellement à la pression, du moins quand celle-ci reste très faible. Mais la largeur est toujours beaucoup plus grande que ne le prévoit la théorie. Dans les expériences si consciencieuses de Lloyd Taylord sur les raies de l'hélium (17), l'élargissement est dix fois plus considérable. Pour les raies de l'hydrogène, si sensibles à l'effet Stark, Hulburt (18) a trouvé des élargissements 250 fois plus grands, dans des conditions, il est vrai, où la majeure partie de l'élargissement était d'origine électrique.

Comme l'ont montré Stark et Gouy (19) l'erreur commise par les théories proposées jusqu'ici porte visiblement sur la nature de la perturbation au moment du choc. Sa durée n'est pas négligeable et les molécules neutres doivent agir sur la fréquence à une distance bien supérieure à leur rayon d'action mécanique.

Il est donc prudent de s'en tenir aux résultats expérimentaux. D'après Lloyd Taylord, à la température ordinaire, sous une pression de 10 mm. de mercure, l'élargissement par chocs des raies de l'hélium est le 1/10 de l'élargissement

thermique. A ces basses pressions, selon tous les expérimentateurs, il est proportionnel à la pression. Il est donc tout à fait impossible à déceler pour des pressions de quelques dixièmes de millimètre. Afin d'éviter toute difficulté sous ce rapport, j'ai toujours étudié les gaz sous des pressions de cet ordre.

5. Elargissement par auto-absorption. — L'absorption par le gaz lumineux lui-même n'est pas à la vérité une cause spécifique d'élargissement, mais elle peut changer la distribution des intensités dans une raie déjà élargie. Dans les sources épaisses, les maxima d'intensité, étant plus absorbés, sont relativement abaissés. La courbe de la figure 1 s'aplatit et s'étale; la largeur telle que nous l'avons définie augmente.

Cet effet, est fréquent dans les sources hétérogènes, à haute température et de grand éclat intrinsèque, comme l'arc et l'étincelle. Mais on peut l'observer même à la température ordinaire, dans des sources homogènes où la densité des particules lumineuses est faible. Gouy (52) a signalé l'absorption considérable produite par les flammes salées. Plus récemment Buisson et Jausseran (53) ont observé le renversement spontané de plusieurs raies du néon dans un tube à décharge sous basse pression, avec une densité de courant inférieure à 10 mA. par millimètre carré.

Gouy a montré que l'absorption dépend uniquement du nombre q des particules lumineuses rencontrées par les rayons dans leur trajet à travers la source. Mais pour une même valeur de q la proportion de lumière absorbée varie beaucoup suivant le spectre émis et même dans un même spectre suivant la raie observée. Les raies dont Buisson et Jausseran ont constaté le renversement sont sous ce rapport tout à fait exceptionnelles : elles appartiennent aux séries principales, qui sont les plus aisément renversables. Dans le même tube à décharge, les raies appartenant aux séries diffuses ne se renversent pas.

L'accroissement de la largeur d'une raie produit par l'auto-absorption, dépend, semble-t-il, de la cause initiale de l'élargissement. Reiche (54) a montré que dans le cas où cet élargissement initial était dû à la seule agitation thermique, la loi de répartition des intensités dans la raie n'est que très lentement altérée par l'accroissement du nombre des particules lumineuses.

Les spectres de bandes que j'étudie sont parmi les spectres pour lesquels l'absorption semble la plus faible. D'ailleurs j'ai toujours utilisé des sources peu épaisses, d'éclat très faible, à basse pression. Dans la plupart des cas je n'ai pu déceler la moindre trace d'élargissement par auto-absorption.

6. Autre cause d'élargissement. — Je signale ici une cause d'élargissement possible dans le cas où la particule lumineuse est issue d'une molécule qui se dissocie en dégageant beaucoup d'énergie. C'est, me semble-t-il, le cas du spectre de Swan qui est toujours émis au cours de réactions énergiques : dissociation ou oxydation, et qui paraît bien être, selon le mot de G. Meunier (20), un spectre d'explosion. Il est naturel d'admettre que l'émission suit le choc qui a provoqué la dissociation. Mais sous quelles formes l'énergie interne du composé est-elle dispersée? Elle peut être soit rayonnée en un temps très court au moment de la dissociation, soit emportée par les produits de la dissociation comme énergie de déformation et postérieurement rayonnée ou transmise à d'autres particules, soit enfin transformée immédiatement en chaleur, c'est-à-dire en force vive des produits de dissociation. Dans ce dernier cas les particules lumineuses issues de la dissociation ont des vitesses exceptionnelles, c'est-à-dire une température supérieure à la température moyenne du gaz lumineux. Il en résulterait un élargissement des raies supérieur à l'élargissement calculé d'après cette température moyenne.

Parmi les spectres que j'étudie dans ce travail, aucun ne semble présenter cette cause d'élargissement. Elle paraît exister dans un spectre dont j'ai ajourné l'étude, celui de Swan. Tout fait attribuer ce spectre au carbone et même à l'atome de carbone. Ses raies produites dans un tube à décharge rempli d'acétylène ou de vapeur de benzène ont une largeur exceptionnelle qui ne peut s'expliquer que par une sensibilité très grande à l'élargissement électrique ou une très haute température (2000°) des particules lumineuses.

7. Elargissement résultant de l'emploi du courant alternatif. — Perot (21) a signalé et étudié cette cause d'élargissement. Le passage du courant électrique dans un gaz communique aux particules lumineuses des vitesses qui sont généralement dirigées dans le sens où se déplacent les électrons. Ces vitesses atteignent jusqu'à 1700 m. par seconde dans un tube d'hydrogène. Si l'on emploie du courant continu cet entraînement provoque un déplacement des raies lorsqu'on examine le tube en bout. Avec du courant alternatif le déplacement change de sens à chaque demi-période et il en résulte un élargissement.

D'après les mesures de Perot, la vitesse des particules lumineuses est, en gros, proportionnelle à la racine carrée de la densité du courant électrique et à la racine carrée de la masse des particules. Elle augmente beaucoup aux basses pressions. Enfin elle dépend dans une certaine mesure du spectre émis, et même, pour les raies d'une même série, du numéro d'ordre.

Pour accroître l'éclat des sources sans augmenter outre mesure la densité du courant, j'ai dû me servir de tubes examinés en bout. Afin d'éliminer cette cause d'élargissement j'ai presque toujours utilisé du courant continu. Dans le seul cas où j'ai employé du courant alternatif j'ai vérifié que son emploi était sans inconvénients.

Etat d'un gaz illuminé électriquement. — Dans un gaz illuminé par la décharge électrique sous basse pression les mouvements des particules diffèrent assez peu de l'agitation thermique normale. Dans la colonne positive on peut distinguer trois catégories de particules.

1^o *Les électrons* qui ont des vitesses moyennes considérables dirigées dans le sens inverse de celui du courant. Malgré les déviations qui suivent leurs chocs contre les molécules, leur mouvement d'ensemble n'a rien de comparable à l'agitation thermique.

2^o *Les ions positifs*. — Ceux-ci descendent le courant, mais leurs chocs perpétuels contre les molécules neutres les font participer à l'agitation thermique. Leurs masses étant beaucoup plus grandes que celles des électrons, leur vitesse moyenne d'entraînement dans le sens du courant est bien inférieure à celle de ces derniers ; elle peut être notablement inférieure à la vitesse moyenne thermique. Les mouvements des ions positifs ne diffèrent donc de l'agitation thermique normale que par une translation relativement lente dans le sens du courant.

3^o *Les particules neutres*. — Les particules électrisées sont relativement très rares ; elles sont noyées parmi les molécules neutres qui, par leurs chocs, transforment l'énergie ordonnée des ions, c'est-à-dire l'énergie électrique, en agitation désordonnée c'est-à-dire en chaleur.

Les particules lumineuses plus rares sans doute que les particules électrisées peuvent être des ions ou des molécules neutres. L'émission suivant probablement un choc contre une particule électrisée, le mouvement des particules lumineuses s'éloigne sans doute de l'agitation thermique, mais il s'en éloigne certainement fort peu. Dans tous les cas il en diffère d'autant moins que le dégagement de chaleur par unité de volume est plus faible.

Conditions pour que l'élargissement soit purement thermique. — Nous pouvons maintenant établir sûrement ces conditions.

1^o La pression ne doit généralement pas dépasser quelques dixièmes de millimètre : 1 ou 2 mm. tout au plus pour les raies très peu sensibles à la pression.

2^o La densité des ions doit être faible. Dans le cas de l'excitation électrique la densité de courant doit être inférieure à 10 mA. par millimètre carré.

3^o La température de la source doit être homogène et le dégagement de chaleur par unité de volume aussi réduit que possible.

Les flammes à la pression atmosphérique, l'arc, l'étincelle, les décharges oscillantes même sous pression réduite, sont donc à rejeter.

Dans les tubes à décharge sous basses pressions alimentés en courant continu, les seules causes d'élargissement que l'on ait à craindre sont l'élargissement électrique et l'absorption. Leur importance croît avec la densité des ions et des particules lumineuses c'est-à-dire avec la densité du courant. Lorsque l'élargissement n'est pas purement thermique la largeur des raies doit donc croître et l'ordre limite diminuer lorsque croît l'intensité du courant qui traverse le tube à décharge.

CHAPITRE II

Mesure de la largeur des raies spectrales.

La largeur thermique des raies émises par la molécule d'azote à la température ordinaire est de 0,01 angström dans la région 4200. Des largeurs de raies aussi faibles ne peuvent être mesurées avec les appareils dispersifs habituels. Le seul phénomène qui permette de les atteindre est la disparition graduelle des interférences produites dans ces raies sous des différences de marche croissantes. Suivant l'exemple de Fabry et Buisson j'ai déduit ces largeurs des ordres limites d'interférence.

Visibilité des franges d'interférence. — Supposons que des franges soient produites, comme dans l'interféromètre de Michelson, par l'interférence de deux rayons de même intensité. Pour une raie dont l'élargissement est purement thermique il est aisé de calculer l'intensité I en un point des franges en fonction de la différence de marche δ en ce point. En conservant les mêmes notations que précédemment et en désignant par δ une constante on trouve :

$$(7) \quad I = J \left(1 + e^{-\pi \left(\frac{\pi \delta \nu_0}{2V} \frac{\nu}{V} \right)^2} \cos \frac{2\pi \delta \nu_0}{V} \right).$$

Les maxima I_1 et minima I_2 d'intensité ont pour valeur :

$$(8) \quad I_1 + 1 = e^{-\pi \left(\frac{\pi \delta \nu_0}{2V} \frac{\nu}{V} \right)^2} \quad I_2 = 1 - e^{-\pi \left(\frac{\pi \delta \nu_0}{2V} \frac{\nu}{V} \right)^2}.$$

Appelons avec Michelson *visibilité*, le rapport :

$$(9) \quad \alpha = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}.$$

D'après les équations précédentes il est possible de calculer α en fonction de la différence de marche δ . Il est plus commode de l'exprimer en fonction de l'ordre p d'interférence de la fréquence fondamentale ν_0 correspondant à cette différence de marche.

$$(10) \quad \alpha = e^{-\pi \left(\frac{\pi p \nu}{2V} \right)^2}.$$

En remplaçant les quantités connues par leurs valeurs numériques et la vitesse moyenne par sa valeur en fonction de la température absolue T et de la masse moléculaire M du gaz lumineux on obtient :

$$(11) \quad \alpha = e^{-1,826,10^{-12} p^2 \frac{T}{M}}.$$

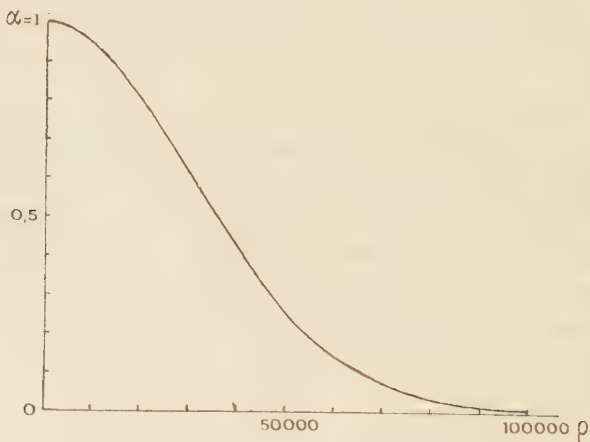


Fig. 2.

La visibilité décroît lorsque p croît. La courbe de la figure 2 donne cette variation calculée pour la température de 300° absolus et pour une masse moléculaire égale à l'unité. La courbe est asymptote à l'axe des abscisses. Pratiquement les franges cessent d'être perceptibles dès que leur visibilité

tombe au-dessous d'une certaine limite. En portant la valeur de cette visibilité limite dans l'équation 11 on obtient l'ordre maximum ou *ordre limite* auquel on peut observer encore des interférences :

$$(12) \quad p = 0,723 \cdot 10^6 \sqrt{-\text{Log } \alpha} \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

A une température donnée, l'ordre limite d'interférence est proportionnel à la racine carrée de la masse des particules. Sa connaissance permet donc de déterminer l'origine de la raie où l'on observe des interférences.

Visibilité limite. — La visibilité minimum pour laquelle les franges cessent d'être perceptibles dépend dans une assez large mesure des conditions où l'observation est faite.

Pour la déterminer dans le cas de l'observation visuelle Lord Rayleigh (22) obtient des franges de visibilité connue, en plaçant une lentille biréfringente entre deux nicols. La visibilité limite est d'après lui 1/40. J'ai répété ces expériences et retrouvé effectivement le même résultat : les franges dans les raies jaunes et vertes du mercure cessent d'être perceptibles pour une valeur de la visibilité comprise entre 1/30 et 1/40. Mais il s'en faut que les conditions où l'on observe soient toujours aussi favorables. De nombreuses causes peuvent hâter la disparition des franges : la visibilité limite varie avec la couleur, l'éclat moyen, la largeur des franges, les dimensions de la plage lumineuse.

Des expériences de Buisson et Fabry résulte que dans les conditions où ils observaient, la visibilité limite était 1/16. Cette valeur est adoptée par Merton (10); elle me semble la plus raisonnable dans les conditions ordinaires. Les franges produites dans une raie isolée d'éclat suffisant et située dans l'orangé, le jaune ou le vert restent distinctes jusqu'à une visibilité de l'ordre du 1/20. Pour certaines bandes de structure simple le rapprochement des raies produit un moiré qui

est encore sensible alors que les franges dans les raies isolées ne seraient plus distinctes. Les conditions se rapprochent en effet des conditions optima où observait Lord Rayleigh. Ce moiré persiste pour des visibilitées très faibles surtout si l'on évite de le fixer.

Dans le cas d'observation par photographie, la visibilité limite dépend surtout des qualités des plaques. Il est toujours possible en prolongeant le temps de pose de remédier à une insuffisance d'éclat. La longueur d'onde n'a d'influence que dans la limite où le coefficient de développement varie avec elle. D'après mes propres expériences la limite est à peu près la même que pour l'observation visuelle. Elle varie, suivant les plaques et la région du spectre, de $1/15$ à $1/25$.

Le coefficient du radical dans l'équation 12 est donc assez variable. D'après ses observations Lord Rayleigh lui donne la valeur de $1,40 \cdot 10^{-7}$. Buisson et Fabry, et après eux Hamy et Merton ont adopté la valeur $1,22 \cdot 10^{-7}$. Cette incertitude est le seul défaut de la méthode.

Michelson et ses élèves ont fait d'excellentes mesures de largeur des raies en construisant point par point la courbe de décroissance de la visibilité. C'est la méthode la plus précise mais elle n'est commodément applicable qu'aux spectres comprenant un très petit nombre de raies. Dans la plupart des cas elle est d'ailleurs un luxe, et il suffit de déterminer un seul point de la courbe.

J'ai obtenu des résultats assez nets en observant, non point l'ordre limite, mais l'ordre pour lequel les franges avaient une visibilité connue voisine de la limite. Ces franges étaient produites dans le spectre étudié lui-même en substituant aux étalons à lames argentées un étalon mince à lames de quartz nues. Leur visibilité est à peu près constante dans tout le spectre visible et égale à $1/12,5$.

Dans certains cas il est commode de comparer les franges dans le spectre étudié avec des franges dans un autre spectre dont l'origine est connue. Si les deux spectres sont émis

simultanément par la même source on est ainsi débarrassé de toute difficulté du côté de la température, du moins si le tube n'est le siège d'aucune dissociation violente. Les ordres d'interférences pour lesquels les franges ont le même aspect dans les deux spectres sont proportionnels aux racines carrées des masses des particules qui les émettent.

Visibilité des franges en ondes multiples. -- J'ai utilisé comme appareils interférentiels des étalons Perot et Fabry à lames argentées. Les franges y sont produites par l'interférence d'une série de rayons dont les intensités décroissent suivant une progression géométrique. Pour une même différence de marche la visibilité dépend du coefficient moyen de réflexion du couple de lames utilisées.

Soit f ce coefficient moyen. Les ondes interférentes ont des intensités proportionnelles à $1, f^2, f^4, \dots f^{2n}, \dots$. Pour la fréquence ν , l'intensité i en un point des franges où la différence de marche est δ , est donnée par la série :

$$(12) \quad i = A \left[\frac{1}{2} + f \cos 2\pi \frac{\delta \nu}{V} + \dots + f^n \cos 2n\pi \frac{\delta \nu}{V} + \dots \right].$$

Pour une raie élargie cette série doit être intégrée pour toutes les valeurs possibles de la fréquence ν c'est-à-dire de 0 à $+\infty$. En introduisant dans le calcul la valeur de α donnée par l'équation 10 on obtient finalement :

$$(13) \quad I = \delta \left[\frac{1}{2} + f^\alpha \cos 2\pi \rho + f^2 \alpha^4 \cos \pi \cdot \rho + \dots f^n \alpha^{n^2} \cos 2n\pi \rho \dots \right].$$

Cette série se simplifie dans deux cas intéressants :

1° Pour les petites différences de marche, α est très peu différent de l'unité. Les facteurs provenant de l'élargissement de la raie sont sensiblement égaux à l'unité ; la visibilité β est la même que pour une radiation homogène

$$(14) \quad \beta = \frac{2f}{1+f^2}.$$

2° Pour les ordres d'interférences voisins de la limite, α est petit. La série est très rapidement convergente et l'on peut n'en conserver que les deux premiers termes

$$(15) \quad I = \frac{\beta}{2} [1 + 2f\alpha \cos 2\pi p].$$

La visibilité de ces franges est :

$$(16) \quad \beta = 2f\alpha.$$

Ainsi, pour un même ordre d'interférence, si l'on passe des franges produites par 2 ondes identiques aux franges produites par les ondes multiples, la visibilité est simplement multipliée par $2f$. Il y a stricte équivalence pour f égal à 0,50. En fait j'ai presque toujours utilisé des lames dont le coefficient de réflexion était compris entre 0,40 et 0,60.

Avec des lames fortement argentées dont le coefficient de réflexion est élevé, la disparition des interférences est plus brusque; l'ordre limite est plus nettement déterminé. Mais l'absorption de la lumière par les lames est considérable; l'observation visuelle est rendue de ce fait difficile sinon impossible pour les spectres d'éclat faible; l'observation par photographie exige des temps de pose trop longs. Les lames faiblement argentées sont très transparentes mais la visibilité des franges qu'elles donnent, faible dès le début, décroît très lentement, la limite d'interférence est incertaine. Des valeurs inférieures à 0,40 ne sont généralement pas utilisables.

CHAPITRE III

Appareils.

Mon dispositif expérimental était analogue à celui qu'ont utilisé Fabry et Buisson et plus tard Hamy. Il comporte un appareil interférentiel et un appareil dispersif. Je décrirai d'abord la disposition générale des appareils puis je reviendrai sur les caractéristiques de chacun d'eux.

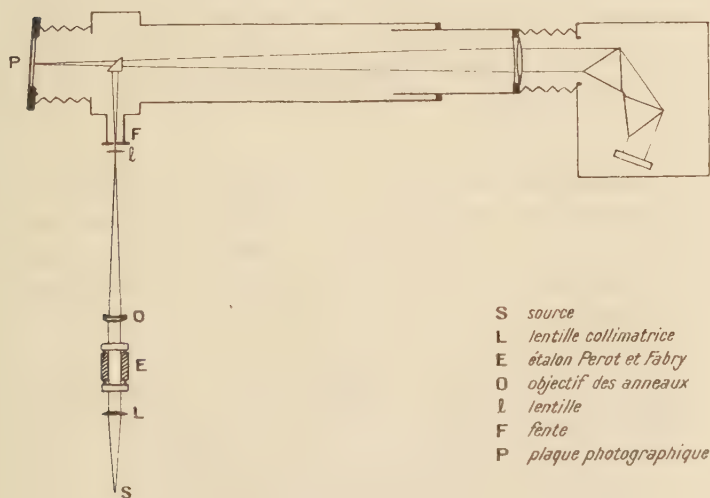


Fig. 3. — Disposition générale des appareils.

Disposition générale. — Le schéma en est donné figure 3. La source étudiée S est placée au foyer d'une lentille collimatrice L. Le faisceau émergent de L traverse un étalon Perot et Fabry à lames argentées E. Cet appareil donne des

franges d'interférence à l'infini qui sont projetées par l'objectif achromatique O dans son plan focal. Les franges ainsi obtenues sont des anneaux circulaires concentriques dont l'aspect est assez semblable à celui des anneaux de Newton en lumière monochromatique. Les systèmes de franges des différentes radiations simples émises par la source sont ensuite séparées par un spectroscope. La fente du spectroscope est placée dans le plan focal de O suivant un diamètre des anneaux. Les figures de la planche I donnent l'aspect obtenu pour plusieurs des spectres étudiés. La différence de marche entre les rayons interférents est constante, dans une même photographie, pour toutes les raies du spectre. L'ordre d'interférence au centre des anneaux varie donc d'une raie à l'autre. Dans les spectres de bandes où les raies se succèdent suivant une loi régulière, la phase au centre et les diamètres des anneaux varient aussi régulièrement; il en résulte un moiré que Wood (23) a proposé d'utiliser pour la recherche des suites de raies dans les spectres de bandes.

Appareils interférentiels. — Les étalons Perot et Fabry que j'ai utilisés étaient des étalons en invar, construits par Jobin. Ces appareils sont très maniables et très stables. Leur épaisseur optique varie très peu avec la température, la dilatation du métal étant compensé presque exactement par la diminution de l'indice de l'air. Je n'avais guère à redouter que des variations de la pression atmosphérique au cours des longues poses. Aussi ai-je toujours réduit le plus possible leur durée.

Pour réaliser des épaisseurs variées j'empilais les étalons en interposant entre eux soit des cales de mica ou de quartz, soit des rondelles d'acier décollé très légèrement coniques provenant de l'industrie automobile. Le jeu d'étalons et de cales dont je disposais me permettait de réaliser des épaisseurs croissantes par fractions de 3 mm. au minimum jusqu'à 10 cm. d'épaisseur.

Les lames, taillées par Jobin, étaient excellentes sur toute

leur surface utile qui est un cercle de 2 cm. de diamètre. Elles étaient argentées par projection cathodique.

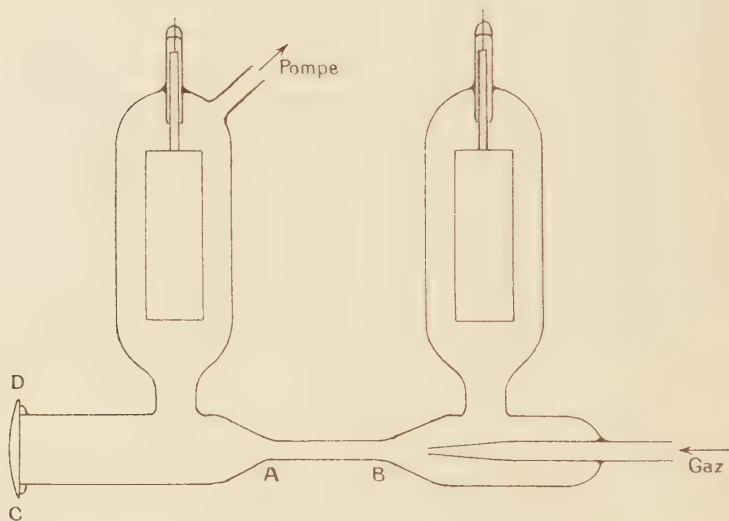
Spectroscopie et objectif des anneaux. — La largeur de la fente ne pouvant être inférieure à 0 mm. 1 j'ai dû employer des appareils très dispersifs. J'ai presque toujours utilisé l'excellent spectroscopie à prismes de Fabry et Jobin (24). Cet appareil est monté en autocollimation ; l'objectif unique a une longueur focale de un mètre. L'appareil dispersif est un train de deux prismes en flint de 60° que le faisceau lumineux traverse une seconde fois après réflexion sur un miroir plan argenté. Le système mécanique sur lequel les deux prismes et le miroir sont montés les maintient constamment au minimum de déviation pour la radiation qui est réfractée finalement suivant l'axe de l'objectif. Cet appareil peut être utilisé aussi bien pour l'examen à vue que pour l'examen par photographie. Sa dispersion pour différentes régions du spectre est donnée dans le tableau suivant en angströms par millimètre.

$\lambda = 5500$	.	.	.	.	9,1 A.
5000	.	.	.	.	8,0
4500	.	.	.	.	7,4
4000	.	.	.	.	3,9
3700	.	.	.	.	2,9

Pour l'étude des radiations les moins réfrangibles, le train de prismes pouvait être remplacé par un réseau plan de Rowland de 568 traits au millimètre. La dispersion était alors de 7,8 angströms par millimètre dans la région 6500 du spectre de second ordre.

L'objectif des anneaux O était fixé très rigidement au bâti portant la fente du spectroscopie afin d'éviter tout déplacement des franges par rapport à la fente. J'ai utilisé comme objectif une lentille achromatique de 42 cm. de longueur focale. Son ouverture utile est, comme celle de l'étalon, un

cercle de 2 cm. de diamètre. Afin de ne perdre que le minimum de la lumière qui traverse l'étalon une lentille l de convergence calculée, placée sur la fente, projetait l'objectif des anneaux sur l'objectif unique du spectroscopie. La longueur focale de l'objectif des anneaux avait été choisie pour que l'image de sa partie utile recouvrit exactement l'objectif du spectroscopie.



Tube à décharge

Fig. 4

SOURCES. — Sauf dans le cas du spectre négatif de l'azote qui a exigé un tube à décharge de forme spéciale, j'ai utilisé des tubes d'un type uniforme choisi pour que la température du volume lumineux étudié fut aussi bien définie que possible. Le dessin en est donné figure 4. Les électrodes sont faites d'une feuille d'aluminium dont la surface est de 1 dm². La lueur négative ne recouvrait presque jamais la totalité de leur surface. Cette précaution est essentielle pour réduire au minimum le dégagement de chaleur au niveau

des électrodes. Les ampoules contenant les électrodes étaient d'ailleurs à une assez grande distance de la région du tube dont j'étudiais l'émission pour qu'il leur fût impossible d'en élever la température.

Le volume lumineux étudié est le tube AB de 5 à 7 mm. de diamètre intérieur et de 60 mm. de longueur. Les parois de ce tube n'avaient pas plus de $1/2$ mm. d'épaisseur. Dans les cas où le tube à décharge était refroidi par un bain d'eau, j'ai aplati le tube AB sur une longueur de quelques millimètres pour que sa section fut un rectangle de 1 mm. de largeur au plus. Le refroidissement du volume lumineux ainsi réduit était beaucoup plus énergique.

L'examen était fait en bout. L'extrémité CD du tube à décharge était fermée par la lentille collimatrice L. Cette lentille plan convexe, de 125 mm. de longueur focale, était collée sur un rodage, par sa face plane, avec de la cire Golaz. Le tube à décharge avait des dimensions convenables pour que le foyer de la lentille fut à l'extrémité du tube AB, ou, lorsque ce tube était aplati, au milieu de l'étranglement.

Sauf dans les expériences sur l'oxyde de carbone, où les impuretés n'étaient pas à craindre, et dans une série parallèle de mesures sur le second groupe positif de l'azote, j'ai renouvelé constamment le gaz dans le tube à décharge. Pour réaliser ce courant gazeux continu sous basse pression, le gaz était introduit par un tube capillaire très fin obtenu en étirant un tube ordinaire à parois épaisses. Ces tubes sont très souples et très commodes ; on règle aisément le débit du gaz et la pression dans le tube à décharge en choisissant leur diamètre et leur longueur. Le vide était entretenu par une pompe Gaëde rotative à mercure précédée d'une pompe à huile.

Cette circulation continue était nécessaire pour obtenir avec un éclat suffisant les bandes du cyanogène. Elle m'a paru commode même pour les spectres de l'hydrogène et de

l'azote. Les impuretés carbonées, les raies du mercure, ne m'ont jamais gêné ; les tubes restaient identiques à eux-mêmes après plusieurs centaines d'heures d'usage. Enfin, la vitesse du gaz étant de plus de 5 m. par seconde, celui-ci ne restait illuminé que moins de $1/100$ de seconde ; la chaleur dégagée par le courant électrique ne pouvait s'y accumuler, la température était moins élevée et plus homogène.

COURANT ÉLECTRIQUE. — J'ai utilisé comme source de haute tension un transformateur donnant 4000 volts sous 50 périodes. Afin d'approcher le plus possible de l'excitation par courant continu, ce courant alternatif, redressé par un kénotron, était régularisé par une forte capacité placée en dérivation sur le tube à décharge. L'intensité était réglée par une grande résistance à eau, variable, placée en série avec le tube.

Mesure du coefficient de réflexion des lames argentées. — Les coefficients de réflexion des lames argentées ont été mesurées dans la région visible avec l'excellent appareil construit par Fabry et Buisson (25). Du côté des petites longueurs d'onde, à partir du bleu, les mesures, faites à la vue, sont incertaines. J'ai modifié l'appareil pour effectuer des mesures par photographie dans le bleu, le violet et l'ultra-violet, le principe de l'appareil restant le même. Pour chacun des couples de lames utilisés, il me fallait connaître la courbe donnant le coefficient moyen de réflexion en fonction de la longueur d'onde. N'exigeant pas de déterminations très précises, je me suis contenté de mesurer ce coefficient pour les raies 5780, 5461, 4358, 4047, 3665 du mercure. La courbe complète était déduite de ces cinq points.

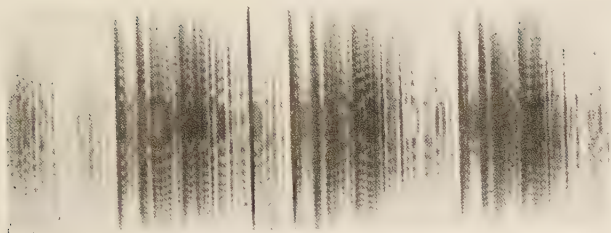
Examen des photographies. — Les photographies ont été examinées successivement avec un microscope de faible grossissement, avec une loupe de photographe et sans aucun instrument, l'œil étant simplement protégé contre la lumière

Planche I (DUFFIEUX)

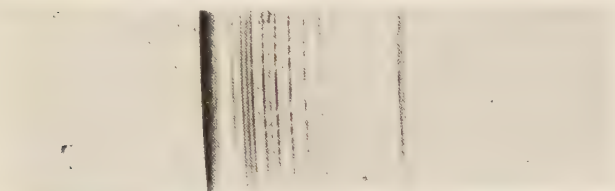
1



2



3



4



5



- Explication de la planche.* 1. — Azote, deuxième groupe positif. Bandes 4059 et 3998. Etalon de 7 mm. 5.
2. — Azote, premier groupe positif. Bandes 6604, 6524, 6448. Etalon de 25 mm.
3. — Azote, groupe négatif. Bande 4278. Etalon de 25 mm.
4. — Cyanogène. Bande 3883. Etalon de 7 mm. 5.
5. — Oxyde de carbone. Bande 4511. Etalon de 40 mm.

oblique par un tube de carton. Ces trois procédés donnent à peu près les mêmes résultats. L'examen à l'œil nu permet d'apercevoir des moirés de visibilité très faible qui disparaissent, vus à travers un appareil, dès que la puissance de celui-ci est suffisante pour que les petites irrégularités de la plaque deviennent sensibles.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

Second spectre de l'hydrogène.

L'hydrogène émet dans la région visible et l'ultra-violet immédiat deux spectres : le *premier spectre*, ou spectre de raies, et le *second spectre*, ou spectre de raies multiples, appelé autrefois spectre de bandes de l'hydrogène. Si quelques physiciens ont cru pouvoir attribuer ce dernier à un carbure d'hydrogène (l'acétylène) cette opinion est aujourd'hui complètement abandonnée depuis les travaux de Dufour (26).

Le premier spectre est certainement émis par l'atome ; cette conclusion s'accorde avec un trop grand nombre de faits pour être sérieusement mise en doute. Buisson et Fabry (11) et plus récemment Gehreke et Lau (27) ont vérifié que la largeur des raies correspond à cet origine. Le second spectre est généralement attribué à la molécule double H^2 .

Des différences profondes dans l'aspect et la propriété des deux spectres sont une présomption en faveur de cette origine. Le premier spectre est le plus simple et le mieux connu des spectres de raies ; son étude a été merveilleusement féconde. Au contraire, malgré de très nombreux travaux, le second spectre reste une énigme et l'on n'a pu découvrir encore, parmi ses nombreuses raies, que quelques rares éléments de régularité. Son émission par l'atome d'hydrogène paraît tout à fait inconciliable avec l'idée que l'on se

fait aujourd'hui de la structure de cet atome et du mécanisme de l'émission. De là l'importance d'une preuve directe de son émission par la molécule.

Cette preuve a été surtout demandée aux mouvements des particules dans les gaz. Stark (28), et après lui plusieurs physiciens, l'ont cherchée dans l'étude des rayons canaux. Les particules lumineuses de ces rayons ont deux origines très différentes.

a) Les particules issues de l'espace cathodique qui sont animées de grandes vitesses dans la direction du rayon canal. Toutes choses étant égales, ces vitesses doivent être proportionnelles à la racine carrée du quotient de la charge électrique des diverses particules par leur masse.

b) Les particules normales du gaz dans lequel se propagent les rayons canaux.

Le spectre total observé dans la direction des rayons, est effectivement la somme de deux spectres dont l'un a toutes ses raies déplacées par suite de l'effet Doppler-Fizeau. Il résulte des travaux de Wilsar (29) que le spectre déplacé est réellement émis par les particules issues de l'espace cathodique. Mais l'interprétation de cette apparence si simple est en réalité très délicate. Les travaux récents de Ruchart (30) et de Krefft (31) prouvent que l'accélération des particules dans l'espace cathodique est un phénomène étrangement compliqué. Il semble bien que les particules ne conservent pas toujours la même masse ni la même charge au cours de leur accélération et que les particules de natures différentes ne proviennent pas des mêmes régions de l'espace cathodique. Le déplacement effectif des raies est le plus souvent inférieur au déplacement calculé ; sous de très hautes tensions, on obtient parfois, non point une, mais deux raies déplacées. Il semble, contrairement aux espérances de ceux qui ont inauguré la méthode, que la connaissance antérieure exacte de l'origine des raies soit nécessaire pour interpréter les déplacements observés.

Ni Stark (28), ni Wilsar (29), ni Vegard (32), ni Fulcher (33), n'ont pu constater d'effet Doppler sur le second spectre de l'hydrogène ; les particules en mouvement n'émettaient que la série de Balmer. Dans des conditions très particulières, Rau (34) a observé le déplacement des raies les plus intenses du second spectre. Ce déplacement était inférieur à celui des raies de l'atome. Rau en a conclu que le second spectre était émis par la molécule.

L'étude de la largeur des raies a permis d'arriver à une certitude.

Dans leur mémoire sur la largeur des raies spectrales, Buisson et Fabry (11) attribuent les deux spectres à l'atome. En effet, à la température ordinaire, ils avaient observé les franges dans le second spectre jusqu'à l'ordre 72090. Cette limite correspond très exactement à l'émission par l'atome de masse I. Cette conclusion a été souvent critiquée ; MM. Fabry et Buisson ont bien voulu discuter devant moi leurs expériences et rechercher la cause de leur erreur. Elle était due à la fois à la grande différence d'éclat entre les deux spectres et à la faible dispersion de leur spectroscopie. La fente étant très large, les raies les plus faibles se superposaient en un fond continu qui diminuait la visibilité dans les raies les plus intenses. L'éclat de celles-ci était encore bien inférieur à l'éclat des raies de la série de Balmer ; la visibilité limite ne pouvait être la même pour les deux spectres.

Gehrcke et Lau, puis R.-T. Merton ont déterminé la largeur des raies par une méthode entièrement différente. Ils photographient les raies produites par des spectroscopes interférentiels très dispersifs. Gehrcke et Lau (9) emploient deux lames Lummer et Gehrcke en série, R.-T. Merton (10) un échelon de Michelson. Les demi-largeurs sont déduites des largeurs effectives des raies sur les photographies. Gehrcke et Lau ont étudié ainsi 7 raies : 626, 614, 602, 554, 542, 504, 466 et Merton 3 raies : 6018, 6028, 6225. D'après

eux, les résultats déduits de plusieurs clichés sont uniformément d'accord avec l'émission par la molécule.

J'ai repris les expériences de Buisson et Fabry en utilisant une source où le second spectre avait plus d'éclat et un spectroscopie plus dispersif.

Appareils. — J'ai décrit ces appareils au chapitre III. Le tube capillaire était aplati sur une longueur de 6 mm. environ. La partie lumineuse dont l'émission était étudiée avait une section de 1×5 mm. Le gaz était constamment renouvelé par le dispositif que j'ai décrit. J'ai utilisé de l'hydrogène soit pur, soit additionné de vapeur de naphthaline. L'hydrogène était produit par électrolyse d'une solution concentrée de potasse entre électrodes de fer. Il n'était pas desséché ultérieurement, mais les traces d'eau qu'il contenait n'étaient pas gênantes : elles ne pouvaient qu'exagérer un peu l'intensité de la série de Balmer. La lueur émise par le tube était en fait toujours très blanche, même dans les parties les plus étroites. Toute la partie brillante du tube était plongée dans un bain d'eau constamment renouvelée dont la température est toujours restée comprise entre 25° et 30° centigrades. J'ai admis comme température du gaz 300° absolus.

Examen visuel du groupe rouge-orangé. — Dans l'hydrogène pur, sous une pression de 0,4 mm. et une densité de courant de 10 mA. par millimètre carré, une trentaine de raies dans le groupe rouge orangé avaient un éclat suffisant pour permettre un bon examen à la vue. Les raies les plus intenses forment des groupes faciles à identifier. Les seules raies étrangères étaient les raies du mercure et parfois quelques traces des bandes de l'oxyde de carbone.

Le coefficient moyen de réflexion du couple de lames que j'ai employé était 0,48 pour toute la région étudiée ; il n'y avait donc lieu à aucune correction. A la température de 300° absolus, la visibilité limite $1/25$ est atteinte pour l'ordre

76 000 si l'émission est due à l'atome et pour l'ordre 109 000 si l'émission est due à la molécule H_2 . Pour la raie 6000 les épaisseurs d'étalon correspondantes sont : 22,8 et 32,7 mm. J'ai examiné les franges données par les épaisseurs suivantes : 3,5 ; 7,5 ; 15 ; 18,2 ; 22,3 ; 25 ; 28,8 ; 32,8 mm.

Résultats. — *Raie H_x .* — Les composantes de H_x donnent deux systèmes de franges dont la superposition rend impossible l'observation de la limite. En effet, avec un aussi faible coefficient de réflexion, les franges ne sont visibles que lorsque les deux systèmes sont superposés ou voisins de la superposition. Ces coïncidences sont produites par les étalons de 15 et 30 mm. d'épaisseur ; les discordances sont produites par les étalons de 7,5 et 21,5 mm. Or, la limite d'interférence pour la raie d'atome 6560 est atteinte, à la température de 300° absolu, avec un étalon de 25 mm. L'extinction des franges dans chaque système est donc complètement masquée par la superposition des deux systèmes. Toutefois, si la raie H_x était émise par la molécule, on devrait observer encore des franges avec l'étalon de 28 mm. pour lequel les deux systèmes sont voisins de la troisième coïncidence. La visibilité, étant alors de 1/8, serait parfaitement suffisante. Aucune frange n'était visible ; la raie H_x n'est donc pas émise par la molécule.

Second spectre. — Dans le second spectre la visibilité décroît régulièrement. Il n'y a plus aucune frange visible avec l'étalon de 32 mm. 8. Le tableau I donne pour les raies étudiées le résultat des observations faites avec les étalons : 22 mm. 3, 25 mm., 28 mm. 7. Ces raies ont été choisies parmi les plus intenses, comme étant faciles à identifier. Les interférences étaient visibles dans d'autres raies même au voisinage de la limite. L'étalon de 18 mm. donnait des franges dans les raies les plus faibles ; avec l'étalon de 22,3 mm., limite extrême pour les raies d'atome, les franges étaient visibles dans une cinquantaine des raies les plus

TABLEAU I

λ	i		22,3	25	28,7	p
6224,81	6	bF	§§	§§	.	80000
6199,38	3	bF	§§	§§	.	81000
6135,34	6	H	§§	§§	.	81500
6121,76	8	bF	§§	§§	§	94000
6098,23	3	bF	.	§§	.	82000
6095,96	3	bF	.	§§	.	»
6090,92	2	HZ	.	§§	.	»
6080,78	7	bF	§§	§§	.	»
6031,80	8	bF	§§	§§	.	83000
6027,98	6	HZ	§§	.	.	74000
6018,29	10	bF	§§	§§	§§	95500
5975,43	6	bF	§§	§§	.	83000
5949,90	3	b	§§	.	.	75500
5938,60	4	HZ	.	§§	.	84000
5931,33	4	HZB	.	§§	.	»
5888,14	3	Hc	§§	§§	.	85000
5884,66	3	c	§§	§§	.	»
5883,88	3	Hc	§§	§§	.	»
5871,81	2	bc	§§	.	.	76500
5869,18	2	HcB	§§	.	.	»
5849,31	2	Hc	§§	§§	.	85500
5835,98	2	bc	.	§§	.	»
5832,99	2	c	.	§§	.	86000
5736,88	2	cB	§§	.	.	78000
5728,54	2	HcB	§§	.	.	78500

Le signe § indique que les franges étaient visibles avec l'étalon dont l'épaisseur est inscrite en haut de la colonne.

c Raies d'étincelle condensée.

b Raies de basse pression.

H Raies de haute pression.

F Raies des bandes de FULCHER.

B Raies des bandes de RICHARDSON et TANAKA.

Z Raies présentant l'effet ZEEMAN.

intenses : leur visibilité ne dépendait, semble-t-il, que de l'intensité : toutes les raies ayant un éclat suffisant présentaient des franges.

Visibilité limite dans les conditions de l'expérience. — J'ai comparé les franges au voisinage de la limite à celles que donnait un étalon de 3,5 mm. muni de lames de quartz nues. Dans tout le groupe étudié, ces dernières ont une visibilité de $1/12,5$. L'étalon de quartz étant très transparent, j'ai interposé entre cet étalon et la source le couple de lames argentées qui me servait précédemment à produire les interférences ; les raies étaient ainsi ramenées au même éclat. Les franges n'étaient alors visibles que dans la raie 6018, la plus intense. Il suffit d'ailleurs d'améliorer très peu les conditions d'observation pour les apercevoir dans les raies plus faibles. En enlevant une seule des lames argentées, les franges deviennent visibles dans presque toutes les raies du tableau I quoique difficilement. La visibilité $1/12,5$ est donc très exactement limite pour les raies les plus intenses ; pour les raies plus faibles la visibilité limite avait une valeur plus grande encore. Dans toutes les raies qui donnent des interférences avec l'étalon de 22,8, la visibilité est donc supérieure de $1/12,5$. Ces raies sont émises par une particule de masse plus grande que l'atome, c'est-à-dire par une molécule.

On voit de plus qu'avec l'étalon de 28,7 la visibilité est aussi voisine que possible de $1/12,5$. L'ordre d'interférence pour la raie 6018 est alors 95 000. Or, cette visibilité est atteinte pour l'ordre 96 000 si l'émission est due à la molécule H^2 . La largeur observée correspond remarquablement à la largeur calculée.

Les franges de l'étalon 28,7 ayant une visibilité au plus égale à $1/12,5$ aucune raie ne peut être émise par une molécule plus lourde que la molécule double H^2 .

Examen photographique du groupe bleu. — L'examen du groupe de raies entre H_2 et H_γ a été fait par photographie.

J'ai produit le spectre dans de l'hydrogène saturé de vapeur de naphthaline. La vapeur de naphthaline pure émet avec un grand éclat le second spectre de l'hydrogène ; cette émission est accompagnée d'une condensation des molécules : le tube est bientôt tapissé d'une pellicule jaunâtre, translucide, donnant les couleurs des lames minces, et qui n'est certainement pas du carbone. Mais la tension de vapeur de la naphthaline à la température ordinaire est très faible ; sous cette pression le tube consomme beaucoup d'énergie, surtout au niveau des électrodes qui chauffent dangereusement. L'addition d'hydrogène supprime cet inconvénient, tandis que l'existence d'un courant gazeux constant ralentit le dépôt de matière solide dans la partie la plus étroite du tube. Le second spectre émis par le mélange était sensiblement plus intense que celui émis dans les mêmes conditions par l'hydrogène pur. Il ne différait du spectre décrit par Merton que par quelques variations dans l'intensité relative des raies : le spectre se rapprochait davantage du spectre de basse pression. La pression dans le tube à décharge était de 0.6 mm.

J'ai réduit la densité du courant électrique à 6 mA. par millimètre carré. Les lames argentées étaient les mêmes que précédemment. Leur coefficient moyen de réflexion était de 0,44 dans la région 4850, il descendait à 0,35 dans la région 4450. La visibilité était de ce fait diminuée ; il y a lieu d'en tenir compte au moins vers le violet.

J'ai fait des photographies avec des étalons de 3,75-7,50-15-18,8-21-23 mm. d'épaisseur et avec l'étalon de 3,5 mm. à lames de quartz nues, dans les mêmes conditions d'éclairement, l'étalon étant convenablement incliné pour que la largeur des franges fût comparable à celle des franges en lames argentées au voisinage de la limite. La largeur de la fente était de 0,2 mm. Les poses étaient de 20 minutes. Une seule photographie contenait tout le groupe, la distance entre H_{β} et H_{γ} étant de 84 mm. Le tableau 2 contient les raies

qui donnent des interférences visibles avec l'étalon de 18 mm. Celles qui en donnent à 21 mm. sont marquées du signe ". Aucune frange n'est visible avec l'étalon de 23 mm.

Dans les deux photographies faites à 18,8 et 21 mm. toutes les raies ayant une intensité suffisante donnent des interférences ; il n'y a d'exception que pour les raies trop rapprochées pour être séparées avec une fente aussi large, et dont les franges sont superposées.

TABLEAU II

λ		p	λ		p	λ		p
4896,46"	H	86000	4713,93"		89000	4588,67	bZ	82000
4891,22"		"	4709,52	Z	79500	4584,48	b	"
4875,92		77000	4692,04	Z	80000	4582,58"		91500
4873,05"		86000	4690,16	H	"	4580,04"	b	"
4856,54"		86500	4686,79"	b	89500	4575,86"		"
4849,34"		86500	4684,64	H	80000	4572,73"	H	"
4843,35		77500	4683,79"	b	89500	4568,10"	b	92000
4842,45		"	4682,35		80000	4554,13"	b	"
4838,25		"	4680,43	b	"	4534,17		82500
4832,79	H	"	4679,11	H	"	4524,13	HZ	83000
4831,60		"	4673,12	Z	"	4521,44	b	"
4830,69		"	4671,33	H	"	4510,91	H	"
4822,96	b	"	4665,58	b	80500	4505,63		"
4817,51	b	78000	4662,79"	b	90000	4501,91		"
4797,76"		87500	4661,39"	b	"	4498,10"	Z	93500
4797,02"		"	4660,34		80500	4490,45"	bZ	"
4793,95	b	78500	4653,04"	Z	90000	4477,05	b	83500
4780,94	H	"	4634,66	Z	81000	4474,24	HZ	"
4777,42		"	4633,95"	Z	90500	4467,12"	b	94000
4768,10	H	"	4631,89	Z	81000	4460,96"	Z	"
4763,82"	b	88000	4631,44	Z	"	4447,56		84500
4743,40"		88500	4627,96"	Z	90500	4445,24	Z	"
4742,75"	b	"	4625,39	HZ	81000	4417,32	Z	85000
4740,98"	S	"	4618,32	HZ	"	4412,26	Z	"
4723,01"	Z	89000	4617,49"	b	91000			
4719,02"	Z	"	4607,38	HZ	81500			

En comparant les clichés, on voit que la visibilité des franges données par l'étalon de 18 mm. 8 est partout supérieure à 1/12,5. Au centre du cliché fait avec l'étalon de 21 mm., dans la région 4650, la visibilité est aussi voisine

que possible de cette valeur. Or la visibilité dans des raies d'atome serait partout inférieure à $1/40$ dès l'étalon de 18 mm. 8. Toutes les raies qui figurent dans le tableau II sont donc émises par des molécules. Il y a d'ailleurs un accord tout à fait remarquable entre l'ordre limite observé et celui qui est prévu par le calcul en supposant que le second spectre est émis par la molécule H^2 . Pour $\lambda = 4650$, le coefficient moyen de réflexion des lames est 0,40 ; dans cette région, à 3000 absolus, la visibilité $1/12,5$ est atteinte dans les raies de la molécule H^2 à l'ordre 91500 ; je l'ai obtenue à l'ordre 90000. Dans les conditions de l'expérience, l'élargissement était donc très strictement réduit à l'élargissement thermique.

Second spectre de l'hydrogène dans les hydrocarbures. —
 1° *Acétylène.* — Dans le tube précédent j'ai remplacé le courant d'hydrogène par un courant d'acétylène pur desséché. Le tube était alimenté en courant alternatif non redressé. Sous une faible densité de courant le second spectre de l'hydrogène est absent ou faible. Il est assez intense lorsque la densité du courant est suffisante pour amener la dissociation complète de l'acétylène. Dès que cette dissociation se produit, l'intensité du courant croît brusquement. Le spectre émis comprend alors dans la région visible les deux spectres de l'hydrogène et les bandes de Swan ; ces dernières sont extraordinairement brillantes. Simultanément le tube se recouvre d'un dépôt noir miroitant de carbone. Cette pellicule étant conductrice, le tube est mis rapidement hors d'usage. Dans les conditions où j'opérais sa durée était d'environ 20 minutes. L'examen, fait à la vue, forcément sommaire, est resté limité au groupe rouge orangé.

Le résultat était le même que pour le spectre produit dans l'hydrogène pur. Le spectre étant le plus intense, les franges étaient plus visibles. L'étalon de 28,8 mm. donnait des franges dans les trois raies les plus intenses du spectre :

6018, 6081, 6121. Il n'y avait donc aucun élargissement sensible provenant soit de la plus grande densité du courant (30 mA. par millimètre carré), soit de l'emploi du courant alternatif, soit de l'énorme quantité d'énergie dégagée par la dissociation complète de l'acétylène.

2^o *Benzène*. — Dans la vapeur de benzène sous une pression de l'ordre du 1/10 de mm., la décharge électrique peut prendre trois aspects très différents :

1^o Sous une densité de courant très faible, le benzène n'est pas dissocié. Il ne se produit aucun dépôt solide. La décharge est très peu lumineuse, elle ne produit qu'une lueur verte très faible.

2^o Sous des densités de courant plus fortes, le benzène se dissocie partiellement. Il se dépose rapidement sur la paroi du tube un dépôt brunâtre, comme avec la naphthaline. Ce dépôt est soluble dans l'acide sulfurique chaud et ne paraît pas contenir de carbone libre. Les produits de la dissociation sont donc encore des carbures d'hydrogène. Le spectre émis contient les deux spectres de l'hydrogène, le second étant particulièrement brillant, et les bandes de l'oxyde de carbone assez faibles. La décharge a l'aspect normal de la décharge dans les gaz sous cette pression.

3^o Sous des densités de courant très fortes (30 mA. par millimètre carré), la dissociation du benzène est complète. Il se dépose dans le tube du carbone pur. Cette dissociation dégage une grande quantité de chaleur. Le spectre émis comprend les deux spectres de l'hydrogène et le spectre de Swan, tous trois extraordinairement brillants; la décharge prend l'aspect d'un arc électrique sans lueur cathodique ni espace obscur.

J'ai observé les limites d'interférence dans le second spectre de l'hydrogène. Sous le deuxième régime de décharge la limite était la même que précédemment. Sous le troisième régime la haute température du gaz abaissait fortement la

limite; les franges disparaissaient entre les épaisseurs de 15 et 21 mm.

Conclusion. — Les 102 raies examinées dans le second spectre de l'hydrogène sont émises par la molécule H^2 . Elles contiennent des raies de toutes les séries et de toutes les catégories que l'on distingue dans ce spectre. L'absence dans les autres raies d'interférences d'ordre suffisamment élevé pour permettre une affirmation, s'explique toujours soit par l'insuffisance d'éclat, soit par la confusion avec une raie trop voisine. Il est donc certain que la totalité des raies du second spectre est émise par la molécule H^2 .

CHAPITRE V

Spectres de bandes de l'azote.

Le spectre ordinaire de l'azote pur sous basse pression, dans la décharge non condensée, comprend dans le spectre visible et l'ultra-violet un très grand nombre de bandes que l'on répartit en trois groupes :

1° *Le premier groupe positif* qui comprend toutes les bandes des régions rouge, orangée et verte.

2° *Le second groupe positif* qui comprend une suite de bandes dans le violet et l'ultra-violet jusque vers $\lambda = 3\,000$.

3° *Le groupe négatif*. Ce groupe comprend un petit nombre de bandes de structure très simple répandues dans la même région du spectre que le second groupe positif. Ce groupe n'est émis que dans la lueur négative qui entoure les électrodes.

Toutes ces bandes sont dégradées vers les petites longueurs d'ondes.

Le groupe négatif a été attribué par Deslandres (2) à l'atome d'azote. Deslandres se fondait sur la simplicité de sa structure, sur le lieu et les circonstances de son émission. Il résulte des observations de Hamy que le second groupe positif est, lui aussi, émis par l'atome. L'ordre limite des interférences correspond exactement à l'émission par des particules de masse atomique 14. Wood (35) qui semble avoir ignoré ce résultat est conduit à la même conclusion pour des raisons complètement différentes ; il attribue le second groupe à l'atome et le premier à la molécule.

Mais rien de tout cela, semble-t-il, n'a pu détruire la tradition qui attribue ces groupes, comme tous les spectres de bandes, à des molécules. Presque tous les physiciens l'acceptent sans discussion comme un article de foi. Le groupe négatif est un des exemples que cite Schwartzschild à l'appui de sa théorie.

Dans les sources où j'ai étudié le premier groupe positif, le groupe négatif et, plus tard, le spectre du cyanogène, le second groupe était toujours émis. Les interférences produites dans ses raies m'ont fourni un précieux élément de comparaison. Je me suis fondé plusieurs fois sur le fait qu'il est émis par l'atome d'azote. J'ai donc été amené à reprendre et discuter les expériences de Hamy.

Second groupe positif de l'azote.

Mon dispositif expérimental ne différait de celui de Hamy que par des détails intéressant la source et la nature des interférences :

Le tube capillaire était aplati sur une longueur de 5 mm. environ. Sa section dans la partie la plus étroite était un rectangle de 1×3 mm. Le tube à décharge était rempli d'azote chimique desséché, sous une pression de 2 mm. de mercure. Le gaz n'était pas renouvelé. Le courant électrique était redressé et régularisé ; sa densité moyenne n'a pas dépassé 6,6 mA. par millimètre carré.

Le tube était plongé tout entier dans un bain d'eau de 2 litres. Après cinq heures de fonctionnement sous la densité de courant maximum, la température du bain au niveau du capillaire ne variait pas d'une quantité sensible. Seule la surface de l'eau présentait une élévation de température de $1^{\circ},5$. La majeure partie de la chaleur dégagée l'était d'ailleurs au niveau des électrodes. J'ai admis comme température du gaz celle du bain : 300° absolus.

Les bandes les plus intenses sont situées dans l'ultra-violet, où le pouvoir réflecteur des couches minces d'argent décroît rapidement. J'ai dû choisir un couple de lames fortement argentées; son coefficient moyen de réflexion pour la raie verte du mercure était 0,72; il m'a permis d'étudier le deuxième groupe jusqu'à la bande 3942, longueur d'onde pour laquelle son coefficient de réflexion était encore 0,43.

Les franges ont été naturellement examinées par photographie. J'ai pris deux séries de clichés sous les densités de courant de 6,6 et 3,3 mA. par mm. carré; les temps de pose étaient respectivement de 10 et 20 minutes. Les raies étant très rapprochées à la tête des bandes, j'ai dû réduire la fente du spectroscopie à 0 mm. 1, largeur parfaitement suffisante pour un examen par photographie. J'ai pu étudier ainsi 9 bandes entre 3900 et 4500. Les franges pouvaient être observées dans chaque bande jusqu'aux premiers triplets distincts; au delà l'intensité des raies décroissait rapidement.

A la température de 300° absolus la visibilité de $1/25$ est atteinte pour l'ordre 290 000 si l'émission est due à l'atome, et pour l'ordre 405 000 si l'émission est due à la molécule N². Les épaisseurs d'étalon correspondantes, pour la raie 4000, sont respectivement 58 mm. et 81 mm. J'ai examiné les franges données par les épaisseurs suivantes : 25-36,25-40-44-50-53,75-57,50-65 mm.

Résultats. — Jusqu'à 44 mm. les franges sont visibles dans toutes les raies suffisamment isolées, même de faible intensité. Elles disparaissent progressivement à partir de 50 mm., en premier lieu dans les bandes de courte longueur d'onde, et, dans chaque bande, en commençant par les raies de faible intensité. L'étalon de 65 mm. ne donne aucune interférence visible et dans aucune circonstance je n'ai pu obtenir de franges avec une différence de marche supérieure.

Le tableau III donne dans les quatre premières colonnes la tête des bandes étudiées et le résultat des observations faites

sur les étalons de 50-53,75-57,50 mm. Pour chacune de ces épaisseurs, les bandes où les interférences sont visibles sont marquées du signe §. La cinquième colonne donne pour chaque bande l'ordre d'interférence le plus élevé que j'ai observé. La colonne 6 donne le coefficient moyen de réflexion. Les colonnes 7 et 8 donnent, pour chacun de ces ordres, la visibilité des franges calculée dans les conditions de l'expérience au moyen des formules 11 et 16 en supposant successivement que la particule lumineuse est l'atome puis la molécule.

TABLEAU III

1	2	3	4	5	6	7	8
λ	50	53,75	57,50	p	R	N	N ²
3942	§	•	•	253000	0,43	1/14,5	1/4
3998	§	•	•	268000	0,45	1/18,5	1/4,5
4059	§	•	•	264000	0,48	1/16	1/3
4141	§	•	•	262000	0,50	1/14,3	1/3,5
4200	§	•	•	274000	0,52	1/17,8	1/4,2
4269	§	•	•	252000	0,54	1/12	1/3,2
4343	§	•	•	264000	0,57	1/13,7	1/3,5
4415	§	•	•	261000	0,59	1/12	1/3,2
4489	§	•	•	256000	0,60	1/11,2	1/3,1

Discussion. — Les ordres limites observés correspondent très exactement à l'émission par l'atome. Nous avons vu que la visibilité limite est un peu inférieure à 1/12,5 et voisine de 1/20. Or à l'ordre d'interférence le plus élevé que j'ai obtenu, la visibilité des franges dans les raies émises par l'atome est précisément 1/18,2 ; l'accord est tout à fait remarquable.

Au contraire la visibilité des franges du même ordre dans les raies émises par la molécule de masse 28 serait, selon les bandes, de 1/3 à 1/5 ; ces franges seraient visibles dans les conditions les plus déplorables. Pour que l'émission pût être

attribuée à la molécule, il faudrait qu'il se superposât à l'élargissement thermique un élargissement d'une autre origine et du même ordre de grandeur.

Cet élargissement parasite ne peut être attribué aux chocs inter-moléculaires, la pression étant trop faible. On ne peut l'attribuer à un manque d'homogénéité thermique : l'émission du deuxième groupe de l'azote consomme très peu d'énergie. Il ne peut se produire qu'un élargissement par effet Stark ou absorption. Il semble en effet que les raies du deuxième groupe soient assez sensibles au champ électrique ; elles s'élargissent dans l'étincelle condensée sous forte pression (36), conditions sous lesquelles l'élargissement des raies est dû pour la plus grande partie à l'effet Stark. Mais s'il en était ainsi, l'ordre limite d'interférence dépendrait dans une large mesure de la densité du courant. Or il n'en est rien : les deux séries de clichés faites avec les densités de 6,6 et 3,3 mA., sont identiques dans les moindres détails. Il n'y a donc ni élargissement électrique ni élargissement par absorption. On ne peut donc échapper à cette conclusion que le deuxième groupe positif est émis par l'atome d'azote. D'après les expériences de Wien (37), la particule qui émet ce groupe n'est pas électrisée ; le deuxième groupe positif serait donc le spectre de bandes de l'atome neutre d'azote.

Premier groupe positif.

Dans la région visible du spectre ce groupe possède 21 bandes du rouge au vert jusque vers $\lambda = 5\,000$. Il se prolonge dans l'infra-rouge où Croze l'a suivi jusqu'à $\lambda = 9\,000$. Sous une forte dispersion ces bandes se révèlent très complexes et leur structure n'est pas encore complètement élucidée. D'après R. T. Birge (38) ce groupe semble formé par la superposition de deux systèmes de raies : l'un composé de suites régulières obéissant à la loi de Deslandres, l'autre

complètement irrégulier. Environ 50 sur les 250 raies que l'on distingue en moyenne dans chaque bande appartiennent au système régulier ; ce sont généralement les plus intenses. Ces deux systèmes semblent inséparables et sont probablement émis par la même particule. La complexité de ce groupe et le faible éclat de ses raies ont exigé un matériel et une méthode un peu différents de ceux employés précédemment.

Appareils. — Dans la région 5800 les bandes ont une longueur de 50 Å. L'excellent spectroscopie à prismes dont je disposais condensait la majeure partie des 250 raies sur une longueur de 3 mm. Quoique l'éclat total du spectre et la couleur y fussent particulièrement favorables, un examen à la vue n'offrait aucune garantie. Avec une fente réduite à 0,2 mm., toutes les raies se fondent en une bande continue. Avec un étalon de faible épaisseur la visibilité est déjà, de ce fait, fortement diminuée : l'étalon de 2,5 mm. à lames de quartz ne donne aucune interférence visible. Cependant la superposition des franges dans les raies du système régulier produit un moiré qui subsiste encore avec de grandes différences de marche. Avec le même tube que dans l'expérience précédente et en utilisant des lames transparentes dont le coefficient moyen de réflexion n'était que 0,30 j'ai pu suivre les interférences jusqu'à l'ordre 200 000. En substituant au train de prismes un réseau plan de Rowland, j'ai obtenu dans le spectre de second ordre une dispersion acceptable. Dans la région 6500 elle était de 7,8 angströms, par millimètre. Etant donné le faible éclat du spectre, l'examen a été fait par photographie. Les poses étaient de 10 heures.

J'ai dû sacrifier quelques-unes des qualités de la source pour accroître son éclat. Le capillaire du tube à décharge n'était pas aplati. La source de lumière était un cylindre de 5 mm. de diamètre sur 6 cm. de long, examiné par bout. Le gaz était de l'air constamment renouvelé. La pression évaluée

d'après l'épaisseur de l'espace sombre de Hittorf était de l'ordre de 0,5 mm.

Le courant électrique était du courant alternatif. La densité de courant n'a pas dépassé 2,5 mA. par millimètre carré. Le tube à décharge n'était pas refroidi par un bain d'eau, j'ai laissé la température du tube s'élever naturellement. L'ordre limite d'interférence était de ce fait abaissé, ce qui était commode. J'ai déduit la température de l'ordre limite observé simultanément dans le deuxième groupe.

J'ai utilisé des épaisseurs d'étalons jusqu'à 100 mm. Quoique les étalons d'invar soient peu sensibles aux variations de la température, je les ai protégés en les plaçant dans une boîte isolante. Les variations de température n'ont jamais dépassé 2°. Avec d'aussi fortes épaisseurs et d'aussi longues poses j'ai eu surtout à redouter les variations de la pression atmosphérique. Je n'ai conservé que les clichés faits sous une pression constante. Au-dessus de 78 mm., j'ai dû renoncer à réaliser des épaisseurs variées en empilant étalons et rondelles. Ces édifices, peu stables, se dérèglent parfois spontanément après quelques heures : or le réglage de l'étalon devait rester parfait, car la totalité de sa surface était utilisée. Pour l'épaisseur de 100 mm. je disposais d'un excellent étalon. Toutes les argentures utilisées, aussi bien pour le second que pour le premier groupe, avaient des coefficients de réflexion assez voisins de 0,5 pour qu'il n'y eût lieu à aucune correction. Dans ces conditions j'ai dû renoncer à suivre jusqu'au bout l'effacement des franges d'interférence, Il m'a suffi, d'ailleurs, de comparer la visibilité des franges du premier groupe à celles des franges du même ordre dans le second groupe émis simultanément.

Résultat. — 1° *Second groupe positif.* — Sous une densité de courant de 1,75 mA. par millimètre carré, les franges s'évanouissent dans la bande 4415 à l'ordre 226 000. A l'ordre 200 000 les franges ont une visibilité un peu supérieure

à 1/12,5. Ces deux résultats sont concordants. Si l'on suppose l'élargissement d'origine purement thermique on en déduit que la température du gaz est de 170° centigrades. Cette forte élévation de température n'avait rien d'invraisemblable. Le refroidissement du gaz était beaucoup moins énergique que dans l'expérience précédente; la surface de refroidissement du volume lumineux était relativement beaucoup moins grande. La paroi de verre était elle-même à une température élevée. Je me suis contenté de l'évaluer au toucher, par comparaison, sa valeur exacte ayant peu d'intérêt. Elle était comprise entre 60 et 80°. Il était vraisemblable que la température du gaz fût notablement supérieure. D'ailleurs un accroissement anormal de la largeur des raies n'aurait pu être dû qu'à l'effet Stark, à l'absorption ou à l'entraînement par le courant alternatif. La densité du courant était trop faible pour donner lieu à un élargissement électrique. Je l'ai déjà vérifié. Il était facile de mesurer l'importance de l'absorption et de l'entraînement par le courant alternatif: elle croît en effet avec la densité de courant. En élevant cette densité à 2,5 mA. par millimètre carré la visibilité des franges aux mêmes ordres d'interférence que précédemment n'est pas diminuée sensiblement. L'élargissement était donc purement thermique.

2° *Premier groupe positif.* — Le noircissement des plaques était suffisant pour permettre un bon examen dans les bandes 6 682, 6 604, 6 524, 6 448 et dans quelques régions de la bande 6 306. Les franges sont surtout visibles dans l'intervalle des têtes; les raies fortes y sont plus espacées et forment de petits groupes dans lesquels la superposition des franges produit un moiré bien visible. Toutes ces raies semblent appartenir au système régulier. La fente du spectrographe ayant 0,20 mm. de large, la plupart sont au contact ou partiellement superposées. Au voisinage de la limite il est difficile de les identifier.

A l'ordre où les franges disparaissent dans le second

groupe, les franges dans le premier groupe ont une visibilité bien supérieure. Cette différence est constante et j'ai pu la vérifier avec des étalons de 60-63,5-68,5 et 78 mm. Avec l'étalon de 78 mm., à l'ordre 240 000, la visibilité est très nettement supérieure à la visibilité de 1/12,5. Le second groupe étant émis par l'atome de masse 14, le premier groupe, qui est certainement émis par une particule de masse supérieure, est donc émis par une molécule. Celle-ci paraît être la molécule N².

Dans ce cas, si l'élargissement des raies du premier groupe était d'origine purement thermique, les franges devraient être encore visibles à l'ordre 320 000 (c'est-à-dire avec un étalon de 105 mm. d'épaisseur). L'étalon de 100 mm. ne m'a jamais donné d'interférences visibles même dans les meilleures conditions. J'ai obtenu des interférences d'ordre 275 000 avec un étalon de 88,5 mm. d'épaisseur réalisé en superposant trois étalons de 50 mm., 25 mm. et 7 mm. 5 et deux rondelles de 3 mm. Le cliché n'était pas excellent et la visibilité était certainement diminuée de ce fait.

Il y avait donc probablement un peu d'élargissement parasite soit électrique, soit par absorption; soit par entraînement. Effectivement, lorsque la densité de courant monte à 2 mA. par millimètre carré, la visibilité des franges données par l'étalon de 78 mm. est un peu diminuée. Un élargissement électrique n'a rien qui puisse surprendre. Le premier groupe est en effet, parmi les groupes de bandes de l'azote, le plus sensible à la pression et à l'étincelle condensée, par suite à la densité des ions. D'après Huddleston (36) les bandes de ce groupe se fondent en un spectre continu et disparaissent pour une pression inférieure à 1 atmosphère, tandis que les bandes du second groupe ne disparaissent que sous 3 atmosphères et les bandes négatives sous 4 atmosphères.

D'autre part la nature des chocs qui provoquent l'émission du premier groupe peut le rendre plus sensible que le second à l'entraînement par le courant électrique alternatif.

Remarque sur le premier et le second groupes positifs de l'azote. — L'attribution de ces deux groupes à l'atome et à la molécule a été déjà proposée par Wood (35) pour des raisons entièrement différentes. Il a observé que dans l'azote neuf, c'est-à-dire n'ayant pas encore subi l'action du courant électrique, la première décharge produisait un éclair rouge dû à l'intensité exceptionnelle du premier groupe positif.

Un phénomène analogue se produit avec l'hydrogène dont le second spectre est d'abord plus intense. La chose s'explique aisément. Les deux spectres des molécules sont naturellement plus intenses dans un gaz neuf qui ne contient encore que des molécules. Il y a d'ailleurs un parallélisme certain entre les deux groupes de l'azote et les deux spectres de l'hydrogène. Le premier groupe positif de l'azote et le second spectre de l'hydrogène sont relativement les plus intenses sous de faibles densités de courant; sous des densités croissantes leur éclat passe par un maximum puis décroît, tandis que l'éclat des spectres des atomes croît constamment. Finalement ces derniers subsistent à peu près seuls. Il semble que dans les deux cas une forte densité d'ions et d'électrons libres entretient une proportion considérable d'atomes dissociés, la recombinaison des atomes en molécules étant relativement très lente.

Ce fait est prouvé pour l'hydrogène par les expériences de Wood (35). Il l'est non moins pour l'azote par les expériences célèbres de Strutt sur l'azote actif. On me pardonnera d'en reparler encore, mais plusieurs physiciens (39) ont essayé récemment de les concilier avec le dogme de l'émission par la molécule.

Cet azote contenant une forte proportion d'atomes libres a, de ce fait, des propriétés chimiques beaucoup plus actives que l'azote à l'état moléculaire. Ces seules propriétés chimiques ont suffi à Strutt pour conclure que l'azote actif contenait une forte proportion d'atomes libres. Les plus vieilles

habitudes de la spectroscopie conduisaient à lier le second groupe à l'atome d'azote.

J'ai décrit ailleurs des expériences qui confirment encore cette explication si simple (40).

CHAPITRE VI

Groupe négatif de l'azote

Ce groupe est émis dans la lueur cathodique de la décharge sous basse pression et dans l'étincelle sous forte pression. Il occupe dans le spectre la même région et la même étendue que le second groupe positif. Il a été longuement étudié par Deslandres qui a proposé de l'attribuer à l'atome d'azote.

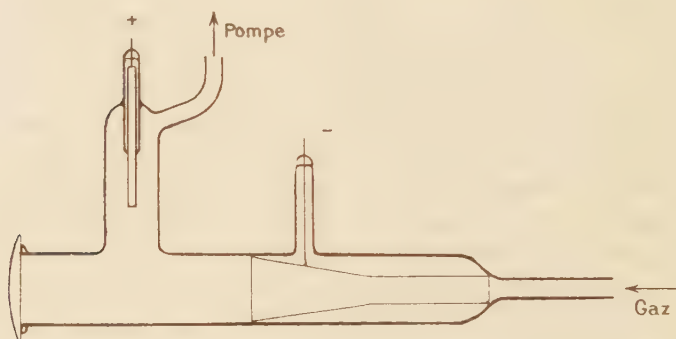
Aux basses pressions la structure des bandes est particulièrement simple : elles comprennent une seule suite principale de raies alternativement fortes et faibles. L'intensité, maximum à la tête, décroît rapidement et la bande présente un minimum d'intensité. Au delà l'intensité croît et la bande présente un deuxième maximum. Le même phénomène se produit dans les bandes du cyanogène sous faible pression. En étudiant ces bandes avec une très grande dispersion, Deslandres (41) a reconnu que la plupart des raies sont des doublets étroits. Ces doublets sont irréguliers et leur largeur croît en moyenne quand on s'éloigne de la tête. Il a distingué d'autre part de nouvelles suites dont l'importance croît beaucoup aux fortes pressions.

Ce spectre étant émis par l'azote dans les rayons canaux est un de ceux sur lequel l'effet Doppler a été étudié.

Fulcher (33) ayant produit successivement les rayons canaux dans l'hydrogène et dans l'azote trouve que le rapport des déplacements a une valeur plus proche de $\sqrt{28}$ que de $\sqrt{14}$. Il conclut donc que les bandes négatives sont émises par la molécule ionisée N^+ .

Rau (34) compare l'effet Doppler produit sur les bandes négatives et sur les raies d'étincelle de l'azote. Pour des ten-

sions inférieures à 30 000 volts le déplacement des raies de bandes est plus petit que celui des raies d'étincelle ; pour les tensions supérieures les deux déplacements deviennent égaux. Malgré ces complications Rau conclut comme Fulcher. J'ai déjà fait la critique de cette méthode d'analyse à propos des spectres de l'hydrogène. L'accélération des particules dans l'espace cathodique est un phénomène trop complexe ; le



Tube à décharge

Fig. 5.

déplacement des raies ne dépend pas seulement de la masse et de la charge des particules.

Appareils. — Les tubes à décharge de forme ordinaire n'étant pas commodes pour l'examen de la lueur négative, j'ai fait construire un tube spécial muni d'une cathode creuse dont le schéma est donné figure 5.

La cathode est un tube d'aluminium mince, mi-cylindrique mi-conique. Sa longueur totale est de 8 cm. ; le diamètre du cylindre 1 cm. Lorsque l'espace sombre de Hittorf avait 3 mm. d'épaisseur, la lueur cathodique formait un cylindre de 4 mm. de diamètre légèrement évasé dans la partie conique

de la cathode. Le foyer de la lentille collimatrice était la jonction du cône et du cylindre.

Le gaz était de l'air non desséché et constamment renouvelé; le courant gazeux balayait l'intérieur de la cathode. J'ai conservé cette technique afin d'éviter l'échauffement du gaz. En effet la forme du tube est tout à fait défavorable au refroidissement par un bain d'eau. La plus grande partie de l'énergie électrique est dépensée dans la lueur cathodique. Celle-ci a une épaisseur et un volume assez considérable; elle n'est pas en contact direct avec la paroi du tube. Le refroidissement extérieur menaçait d'être illusoire, la température du gaz pouvant dans ces conditions rester très supérieure à celle du bain. L'existence d'un courant gazeux rapide empêchait au contraire l'accumulation de la chaleur dans l'espace cathodique. J'ai laissé le tube à l'air libre pour me rendre compte autant qu'il était possible de l'élévation de la température. Elle était certainement très minime: avec une consommation totale d'énergie réduite à 13 watts le tube restait froid. C'est à peine si la main constatait une légère tiédeur aux points où la cathode était en contact avec la paroi et sur le trajet de la colonne positive. L'élévation était donc au plus de quelques degrés. La température extérieure étant restée comprise entre 10 et 12 degrés centigrades j'ai admis pour température du gaz 290° absolus.

L'intensité du courant, redressé et régularisé, est restée constamment égale à 16 mA. Cette intensité était exactement nécessaire pour que la lueur cathodique recouvrit toute la surface utile de la cathode: la consommation d'énergie par unité de volume était ainsi réduite à sa valeur minimum. La cathode ayant une surface de 32 cm. carrés la densité de courant était de 0,05 mA. par millimètre carré. Il est difficile d'évaluer la densité de courant dans le cylindre lumineux formé par la lueur cathodique. On en obtient une limite supérieure en supposant que les lignes de courant sont normales à la cathode dans l'espace obscur de Hittorf, hypothèse

qui n'est pas très éloignée de la réalité. Dans ce cas la densité de courant est maximum à la jonction du cône et du cylindre où elle est de 0,5 mA. par millimètre carré.

Les appareils interférentiels et dispersifs étaient identiques à ceux que j'ai utilisés pour le second groupe positif.

Le spectre émis par le tube contient le groupe négatif et des traces du second groupe positif. J'ai examiné les deux bandes les plus intenses : 4 278 et 3 914. La dispersion était insuffisante pour séparer les doublets étroits de la suite principale. L'examen des franges a été fait naturellement par photographie. Toutes les poses relatives à une même bande ont été prises sur une même plaque. Le temps de pose était de 3 heures ; la largeur de la fente était de 0,2 mm.

J'ai utilisé un seul couple de lames argentées dont le coefficient moyen de réflexion était 0,43 pour la bande 4 278 et 0,38 pour la bande 3 914.

Le tableau suivant donne les ordres d'interférence auxquels la visibilité de 1/12,5 est atteinte dans les conditions de l'expérience, pour les deux bandes étudiées, dans les deux hypothèses de l'émission par l'atome et par la molécule.

λ	N	N ²
3 914	243 000	350 000
4 278	250 000	361 000

J'ai fait des photographies de la bande 3 914 avec les étalons 35,5-43-50 mm. et de la bande 4 278 avec les étalons 25-43-50-56,5 mm.

Résultats. — Les franges sont peu visibles au voisinage immédiat de la tête par suite de la superposition des raies. Au delà du minimum d'intensité, les raies sont parfaitement distinctes ; toutes appartiennent à la suite principale.

1° *Bande 3 914.* — Dans la majeure partie des raies, à l'ordre 220 000 (étalon 43 mm.), la visibilité est encore supé-

rieure à celle des franges de l'étalon à lames de quartz. A l'ordre 255 000 (étalon 50 mm.) elle est nettement inférieure : le moiré produit par les franges n'est plus visible qu'avec un excellent éclaircissement.

Sur ce cliché la tête de bande 3 998 du second groupe positif a une intensité suffisante pour que la disparition des franges puisse être suivie dans d'excellentes conditions. La visibilité est constamment la même pour les mêmes épaisseurs d'étalon dans les deux bandes positives et négatives. La limite d'interférence dans la bande positive, tenu compte du coefficient de réflexion des lames, est la même que dans la première expérience sur le second groupe positif. La température du gaz était donc vraiment peu différente de la température ambiante.

2° *Bande 4 278.* — La structure de cette bande est identique à celle de la bande précédente, du moins en ce qui concerne la suite principale qui est la seule visible. Jusqu'à l'ordre 234 000 (étalon de 50 mm.) les franges sont bien visibles dans la plupart des raies ; la visibilité est encore supérieure à 1/12,5. A l'ordre 264 000 (étalon de 56,5 mm.) la visibilité est nettement inférieure à cette valeur ; l'aspect est tout à fait comparable à celui de la bande 3 914 à l'ordre 255 000 ;

Ces limites correspondent donc très exactement à l'émission par l'atome d'azote.

Discussion. — Il ne peut y avoir ni élargissement par chocs, ni élargissement électrique. La densité des ions est la plus faible que j'ai utilisée et les bandes négatives sont les moins sensibles de toutes les bandes de l'azote à la pression et à l'étincelle condensée (36). Le faible éclat de la source rend peu probable un élargissement par absorption. Seule l'existence des doublets étroits pourrait abaisser la limite des interférences.

En effet la superposition dans une raie de deux systèmes de franges dont la différence de phase est variable, diminue

généralement la visibilité. La courbe donnant cette visibilité en fonction de l'ordre d'interférence n'est plus continuellement décroissante mais présente une série de maxima et de minima. La visibilité est maximum quand les deux systèmes coïncident ; elle est alors égale à celle qu'elle aurait au même ordre dans une raie simple. Elle est minimum quand il y a discordance entre les deux systèmes. Si les deux composantes sont d'égale intensité, ces minima sont nuls ; si les intensités des composantes sont dans le rapport $\frac{1}{n}$, la visibilité est simplement réduite dans le rapport $\frac{n-1}{n+1}$. Dès que n est supérieur à 3, l'existence d'un satellite ne diminue pas sensiblement la visibilité dans la raie principale au voisinage de la limite. Avec des différences de marche choisies au hasard, il y avait de grandes chances pour que la visibilité des franges dans les doublets fût inférieure à la normale. C'est effectivement ce qui s'est produit dans certaines raies des deux bandes.

Dans la bande 3 914 les doublets signalés par Deslandres au delà du deuxième maximum d'intensité diminuent fortement la visibilité. Plus près du minimum, aucune raie sur aucune des photographies ne montre une visibilité anormale, soit que les raies de cette région soient effectivement simples, soit que la composante la plus faible du doublet y ait une intensité relative trop faible pour diminuer jamais sensiblement la visibilité. Cette dernière hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable, que la région où j'ai constaté l'existence des doublets est très nettement limitée. Il semble que l'intensité relative des satellites est maximum en un point de la bande et décroît rapidement de part et d'autre de ce point.

Le même fait se reproduit dans la bande 4 278, mais dans une autre région. C'est parmi les premières raies au delà du minimum d'intensité que se trouvent les doublets égaux. En s'éloignant vers le deuxième maximum et la queue de la bande la visibilité redevient normale (voir Planche I, fig. 3).

Les doublets séparés par Deslandres et ceux dont j'ai constaté l'existence étant irréguliers, il serait étrange que toutes les raies non dédoublées fussent effectivement des doublets étroits dont la largeur uniforme serait $\lambda/500\,000$. Si l'on refuse cette hypothèse, il faut bien admettre l'émission par l'atome d'azote.

D'après Wien (37) la particule qui émet le groupe négatif est un ion positif possédant une seule charge élémentaire. Ce groupe serait donc le spectre de bande de l'atome ionisé.

CHAPITRE VII

Spectre du cyanogène.

Le spectre dit « du cyanogène » comprend 4 groupes de bandes dans le violet et l'ultra-violet. Ces bandes sont dégradées vers les petites longueurs d'onde. Dans chacun des groupes les arêtes se succèdent à courts intervalles et les bandes se recouvrent partiellement. Sous une faible dispersion chacun de ces groupes semble ne former qu'une bande unique. On les désigne généralement par la longueur d'onde de leur première arête.

La flamme du cyanogène et la décharge électrique à travers un courant de cyanogène sous basse pression émettent, outre ces bandes, des bandes rouges et orangées dégradées vers les grandes longueurs d'ondes. L'émission de ces dernières exige la présence effective du cyanogène. Il n'en est pas de même des groupes violet et ultra-violet. Ceux-ci sont émis dans bien des sources où la présence du cyanogène n'a pu être mise en évidence et où se rencontraient seulement de l'azote et du carbone non combinés. Leur origine a été depuis peu remise en question. Plusieurs physiciens les ont attribués à l'azote.

Runge et Grotian (42) les ont observés dans un arc à haute tension jaillissant dans de l'azote aussi pur que possible. Il semble bien que l'émission des bandes du cyanogène était due plutôt aux conditions électriques spéciales qu'à la présence du carbone. D'autre part des similitudes certaines de structure rapprochent ces bandes des bandes négatives de

l'azote. Heurlinger (43) n'hésite pas à les considérer toutes comme faisant partie d'un même spectre émis par la même particule. Son opinion a été suivie par le groupe des physiciens allemands qui ont développé la théorie de Schwarzschild.

Cette attribution a été l'objet d'une longue discussion, encore ouverte, dont on trouvera le détail dans le tome VII du *Handbuch der Spektroskopie* de Kayser et Konen récemment paru. Elle se heurte en effet à une grosse difficulté : dans la plupart des cas où l'on observe les bandes du cyanogène, la présence du carbone, en quantité si minime que ce soit, semble indispensable.

Azote ou cyanogène, tout le monde admet sans discussion que le spectre est émis par une molécule. L'étude des limites d'interférence peut évidemment décider de cette origine. Malheureusement la résolution complète de ces bandes en raies simples exige une dispersion considérable. Elles sont en effet constituées par des suites de doublets très serrés qui n'ont pas encore été tous résolus. Les résultats suivants, obtenus avec une dispersion relativement faible, se prêtent cependant à une interprétation vraisemblable.

Appareils. — La source ordinaire des groupes violets et ultra-violets du cyanogène, l'arc dans l'air entre électrodes de charbon, était inutilisable, car la pression et la densité du courant électrique y sont toutes deux trop considérables. Le tube de Geissler dont l'emploi était obligatoire présente des inconvénients. Le gaz doit être constamment renouvelé. Il se dépose sur les parois du tube un enduit brunâtre composé en partie de carbone, en partie de paracyanogène, qui rend les parois conductrices et obstrue rapidement le tube à décharge. J'ai pu prolonger la durée du tube en y envoyant non du cyanogène pur; mais un mélange d'azote et de cyanogène dans la proportion de 5 à 1, et en réduisant la pression à 0,05 mm. de mercure. Au point où le gaz neuf arrive dans le tube à décharge se produisait une flamme violette qui

s'étendait jusque vers le milieu du tube AB (fig. 4). Cette flamme émettait exclusivement les bandes violettes et ultraviolettes du cyanogène et le deuxième groupe positif de l'azote. Dans les autres parties de la colonne positive ces deux spectres diminuaient d'intensité; il s'y superposait le premier groupe positif de l'azote. A aucun moment je n'ai aperçu les bandes rouges et orangées du cyanogène. La présence d'un grand nombre d'atomes d'azote dans la flamme violette prouve que la dissociation du cyanogène y était très active. L'absence du premier groupe positif de l'azote, qui, nous l'avons vu est émis par la molécule, prouve en effet que les atomes d'azote provenaient de la dissociation du cyanogène. Effectivement c'est au contact de la flamme violette que le dépôt de matière solide sur la paroi est le plus abondant et contient la plus forte proportion de carbone.

J'ai utilisé deux couples de lames argentées presque identiques, dont les coefficients moyens de réflexion pour la raie 3383 étaient 0,40 et 0,36. Les épaisseurs d'étalon réalisées ont été les suivantes. 7,5-25-32,25-36-38-40,26-47,50 mm. J'ai pris trois séries de photographies du groupe 3383 sous les trois densités de courant de 3, 7 et 10 mA. par millimètre carré. J'ai pris d'autre part quelques photographies du groupe 4212 sous la densité de courant la plus faible.

La présence dans le spectre du second groupe positif de l'azote fournissait un élément de comparaison et me dispensait de connaître la température.

Résultats. — 1° *Second groupe positif de l'azote.* — Sous les densités de courant de 7 et 10 mA., les franges disparaissent dans ce groupe à l'ordre 240000. Cet abaissement de l'ordre limite ne peut être dû qu'à une élévation de la température du gaz qui doit être voisine de 120° centigrades. Cette température n'a rien d'in vraisemblable étant donné la forte densité de courant et la chaleur dégagée par la dissociation du cyanogène.

2^o *Groupe 3883.* — Les franges ne peuvent être étudiées qu'entre les deux premières têtes. Au delà de la deuxième tête la superposition des suites et l'affaiblissement de leur intensité rend toute observation impossible. La première bande est composée de deux suites l'une A₂ de doublets, l'autre A₁ de raies d'abord simples qui se révèlent au delà de la 45^e comme des doublets de largeurs croissantes. Ce détail fait supposer que les premières raies, simples en apparence, sont en réalité des doublets trop étroits pour avoir été séparés. Aux basses pressions la suite A₁ présente, vers la 28^e raie, un minimum d'intensité analogue à celui que l'on observe dans les bandes négatives de l'azote. En dehors de ce minimum les raies de cette suite sont plus intenses que celles de la suite A₂. Je n'ai pu apercevoir de cette dernière que quelques raies dans la région du minimum. La plupart des raies étudiées appartiennent donc à la suite A₁.

Avec un étalon de 7,5 mm. d'épaisseur presque toutes ces raies paraissent encore simples ; la largeur des franges y est sensiblement la même que dans les raies de l'azote. Mais avec de plus fortes épaisseurs ces raies se révèlent presque toutes comme des doublets étroits. Dans tous les étalons à partir de 25 mm., la visibilité dans la majeure partie des raies est très fortement diminuée. Cependant les franges subsistent longtemps et l'on observe assez bien leur élargissement progressif. En effet d'une part la largeur de ces doublets varie d'un terme à l'autre de la suite, et il y a presque toujours des groupes de raies où se produisent des coïncidences et où la visibilité est normale ; d'autre part, dans certaines régions, en particulier au voisinage immédiat de l'arête et du minimum d'intensité, presque tous les doublets ont une composante plus intense et la visibilité, malgré des fluctuations, n'y est jamais réduite à zéro.

Des tracés de franges sont encore visibles avec un étalon de 40,25 mm., à l'ordre 207 000. La limite est peu différente de celle que l'on observe simultanément dans le second

groupe positif de l'azote. Elle correspondrait donc à l'émission non par une molécule mais par un atome qui serait probablement l'atome d'azote.

La molécule normale de cyanogène $(\text{CN})^2$ est trop lourde pour que l'on puisse songer à lui attribuer la bande étudiée. Si l'émission était due à des molécules dédoublées CN l'ordre limite serait 330 000 dans les conditions de l'expérience ; à l'ordre 207 000 la visibilité serait encore au moins égale à $1/3$ c'est-à-dire parfaite. Or on ne peut que difficilement invoquer l'existence d'un élargissement parasite. Celui-ci ne pourrait être qu'électrique ou par absorption mais l'identité des deux séries de clichés faites sous les densités de courant de 3 et de 10 mA. prouve que cette densité est encore trop faible pour produire un effet quelconque. D'ailleurs les bandes du cyanogène sont aussi peu sensibles à la pression et à la densité de courant que les bandes négatives de l'azote.

La complexité des raies ne suffit pas, me semble-t-il, à expliquer la disparition totale des franges dans des doublets, surtout inégaux, alors que la visibilité dans une raie simple est encore $1/3$. Toutes les raies sont évidemment des doublets mais qui n'ont pas la même largeur. Il ne peut y avoir coïncidence générale pour l'ordre 207 000. De plus, dans certaines régions, les doublets ne sont pas égaux ; la visibilité peut y être diminuée mais non réduite à zéro.

En résumé la complexité des raies explique fort bien que l'ordre limite soit abaissé de 240 000 à 207 000 mais difficilement qu'il soit réduit de 330 000 à 207 000. L'émission par l'atome d'azote paraît donc l'hypothèse la plus vraisemblable. La parenté de ce groupe de bandes avec les bandes négatives de l'azote incline à penser qu'il est émis par un atome d'azote ionisé. Ainsi se concilieraient facilement les accroissements simultanés d'intensité des bandes du cyanogène et des bandes de l'atome neutre d'azote dans la flamme violette de dissociation.

Groupe 4 212. — Je n'ai pu obtenir pour ce groupe qu'une

série incomplète de clichés jusqu'à l'ordre 195 000, sous la densité de courant de 3 mA. par millimètre carré. Les raies sont plus simples que celles de la bande 3883 et les fluctuations de visibilité sont moins considérables. Mais la superposition des bandes du second groupe positif de l'azote, beaucoup plus intense, gêne beaucoup l'examen. Les franges ne peuvent être étudiées qu'au voisinage de la première tête.

Au même ordre d'interférence, la visibilité est toujours un peu inférieure à celle des franges dans le second groupe de l'azote. Le groupe 4212 serait donc émis lui aussi par un atome.

CHAPITRE VIII

Spectre de l'oxyde de carbone.

Le spectre connu sous ce nom contient plusieurs groupes de bandes qui n'ont ni la même structure ni probablement la même origine.

Les bandes de la région visible et les premières bandes ultra-violettes ont été réunies par Deslandres (44) en un seul groupe appelé depuis second groupe positif du carbone. Ces bandes contiennent un très grand nombre de raies. Les plus intenses sont groupées en têtes où elles forment des suites de peu de termes. Les queues sont prolongées par un grand nombre de raies faibles parmi lesquelles on distingue parfois de courts fragments de suites. Dans l'intervalle des bandes intenses dont l'arête est nette, se trouvent des bandes diffuses d'intensité faible dont la structure et les relations avec les premières sont encore mal connues.

Si l'on ne considère que les raies intenses des têtes, ces bandes ont une structure variable. D'après Hulten (45) les bandes 5610, 5198, 4835, 4393, sont du type simple à trois suites de Heurlinger. La suite de tête P et la suite moyenne Q sont les plus intenses, la suite de queue R est la plus faible. Les maxima d'intensité dans les deux suites P et Q ne se superposent pas. Aussi les raies y sont elles très bien isolées et l'examen des interférences y est très facile.

La bande violette 4511, plus compliquée, n'a pas été encore complètement ordonnée. Loos (46) y distingue 4 fragments de suite ; Hulten hésite à la joindre aux précédentes ; cepen-

dant la position de son arête indique une parenté certaine avec elles. La plupart des raies de cette bande sont intenses et bien isolées ; l'examen des franges y est très facile. La bande ultra-violette 4123 est faible et confuse.

Ce second groupe est donc peu homogène et mal connu, sauf en ce qui concerne les bandes de Hulten. On l'obtient très facilement dans un tube à décharge contenant soit CO, soit CO², soit un gaz quelconque où se rencontrent le carbone et l'oxygène. La présence simultanée de ces deux éléments semble indispensable ; aussi ces bandes sont-elles uniformément attribuées à l'oxyde de carbone.

J'ai étudié les bandes visibles et la bande ultra-violette 4123.

Appareils. — Hormis le couple de lames argentées, les appareils étaient ceux que j'ai utilisés pour l'étude du second groupe positif de l'azote.

Le tube était rempli d'oxyde de carbone pur, desséché, sous une pression de 0,2 mm. Pendant l'examen photographique le courant est resté constamment égal à 14 mA. : la densité de courant était un peu inférieure à 5 mA. par millimètre carré. Le dégagement de chaleur, du même ordre qu'avec l'azote, était minime ; j'ai donc admis pour température du gaz celle du bain d'eau : 290° absolus.

Après plusieurs heures de fonctionnement il se dépose dans la partie la plus étroite du tube une pellicule noir brunâtre qui semble formée exclusivement de carbone.

J'ai choisi un couple de lames fortement argentées dont les coefficients moyens de réflexion pour les bandes étudiées étaient les suivants :

6079.	. . .	0,72
5610.	. . .	0,72
5198.	. . .	0,72
4835.	. . .	0,65
4511.	. . .	0,60
4393.	. . .	0,58
4123.	. . .	0,50

Comme je l'ai déjà fait remarquer, la décroissance de la visibilité au voisinage de la limite est plus rapide lorsque le coefficient de réflexion a une valeur plus grande. La disparition des franges, surtout dans l'examen photographique, est alors très brusque et la valeur de l'ordre limite est plus nettement déterminée ; circonstance précieuse dans le cas présent où les particules susceptibles d'émettre le spectre ont des masses peu différentes.

J'ai examiné par photographie les bandes 4835, 4511, 4393 et 4123. Les poses étaient de 20 minutes. Les bandes 6079, 5610, 5198 avaient un éclat suffisant pour être examinées à la vue. Les épaisseurs d'étalon suivantes ont été réalisées : 25-40-50-53-57,75-65-68,75-72,50-75-82,5-85,75 mm.

Résultats. — L'ordre limite est sensiblement le même dans toutes les bandes visibles.

1^o Examen visuel. — Le moiré produit par la fusion des franges est visible dans la bande 5610 jusqu'à l'ordre 306000 et dans la bande 5198 jusqu'à l'ordre 319000. La bande rouge 6079 située dans une région où l'œil perd déjà beaucoup de sa sensibilité n'a pas donné d'interférences visibles au delà de l'ordre 271000.

2^o Examen photographique. — *1^o Bande 4835.* — J'ai pu suivre l'extinction des interférences dans 22 raies appartenant aux trois suites P. Q. R. Ces raies sont simples. La visibilité est encore parfaite avec l'étalon de 57 mm. Elle est déjà fortement diminuée avec l'étalon de 65 mm. Les franges disparaissent avec les étalons 72,5 et 75,5 aux ordres 300000

et 312000. Le dernier étalon ne donne plus que des traces de franges dans quelques raies et un moiré à peine perceptible.

2^o *Bande 4511*. — J'ai pu étudier 24 raies dont la plupart appartiennent aux suites décrites par Loos. Ces raies sont simples. Chose curieuse, quoique cette bande ait une structure plus complexe que la bande précédente, le moiré y est beaucoup plus régulier. Les franges disparaissent avec les étalons de 68,5 et 72,5 mm. aux ordres 309000 et 321000. A ce dernier ordre, elles sont encore visibles dans une dizaine de raies.

3^o *Bande 4393*. — Cette bande a même structure que la bande 4833 mais est beaucoup moins intense. Les suites qui la constituent se détachent assez mal sur le fond à peine moins intense formé par les raies irrégulières. Les franges y sont visibles encore avec l'étalon de 65 mm. à l'ordre 296000.

Discussion. — Ces bandes ne peuvent être émises que par l'une des particules C — O — C² — CO — O². Le tableau suivant donne les visibilités calculées pour chacune de ces origines dans les conditions de l'expérience aux ordres limites d'interférence observés.

λ	p	C	O	C ²	CO	O ²
5610	306000	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{13}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
5198	319000	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{16,5}$	$\frac{1}{6,5}$	$\frac{1}{4,5}$	$\frac{1}{3,5}$
4835	312000	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{16,5}$	$\frac{1}{6,5}$	$\frac{1}{4,5}$	$\frac{1}{3,5}$
4511	321000	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{22}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$
4393	296000	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{13}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$

Ces bandes ont visiblement la même origine. Elles ne peuvent être émises par l'atome de carbone dont les interférences ont, aux ordres observés, des visibilités trop faibles.

Si elles étaient émises par l'une des molécules $C^2 - CO$ ou O^2 , des visibilités de $1/4$ à $1/7$ étant encore excellentes, il faudrait supposer qu'il s'ajoute à l'élargissement thermique un élargissement parasite. Celui-ci ne peut être dû qu'à l'effet Stark ou à l'absorption. Nous sommes, à la vérité, très mal renseignés sur la sensibilité du spectre de CO aux divers agents physiques. J'ai dû me contenter d'examiner l'effet produit par un accroissement de densité de courant ; cet effet est nul sur les bandes examinées à vue. L'élargissement est purement thermique. L'émission par une molécule est donc peu vraisemblable.

Au contraire, les limites observées s'accordent remarquablement avec l'émission par l'atome d'oxygène. En comparant les clichés avec ceux du second groupe de l'azote, faits dans des conditions identiques, on voit que la visibilité limite est la même dans les deux cas : soit environ $1/18$. La coïncidence avec les visibilités calculées pour l'atome d'oxygène est tout à fait remarquable.

Bande 4123. — Cette bande est très complexe et peu intense. Les 17 raies que j'ai pu étudier appartiennent au moins à 4 suites différentes.

A l'ordre 240000 (étalon 50 mm.), ces 17 raies donnent toutes des interférences visibles ; mais dans 11 d'entre elles la visibilité est diminuée par la superposition avec des raies trop voisines. A l'ordre 256000 (étalon 53 mm.), les franges ne subsistent plus que dans 7 raies. On en voit encore des traces dans 5 raies à l'ordre 279000 (étalon 57 mm. 5). La décroissance régulière de la visibilité dans ces dernières raies indique qu'elles sont simples ou du moins ne sont associées qu'à des satellites faibles. Aux ordres 256000 et 279000 les visibilités pour les diverses origines possibles sont les suivantes :

p	C	O	C ²	CO	O ²
256000	$\frac{1}{15,5}$	$\frac{1}{7,5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3,6}$	$\frac{1}{2,8}$
279000	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{11,5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3,4}$

La bande 4123 n'est émise évidemment par aucune des molécules. Elle semble plutôt émise par l'atome de carbone. Ce que nous savons de la visibilité limite s'accorde beaucoup mieux avec cette origine qu'avec l'émission par l'atome d'oxygène. Mais il ne faut pas se dissimuler que le choix entre les deux atomes est ici beaucoup plus délicat que pour les autres bandes. En somme, à l'ordre 279000, la visibilité dans les raies de l'oxygène est bien voisine de la limite et peu de chose pourrait la diminuer. Or, la structure et l'éclat de la bande 4123 sont assez défavorables. Trop peu de raies y sont suffisamment isolées et il est impossible d'affirmer qu'elles sont parfaitement simples. D'autre part, le nombre et la brièveté des suites suppriment le moiré qui est un guide et un contrôle.

Cependant, la différence de structure aide à admettre une différence d'origine. En tout cas, cette bande ne peut être émise par aucune des molécules.

Conclusion. — En résumé, les bandes 5610, 5198, 4833, 4509, 4394, sont émises certainement par l'atome d'oxygène. La bande 6079 paraît avoir la même origine. La bande 4123 est certainement émise par un atome qui pourrait être l'atome de carbone.

CONCLUSION

Le tableau suivant récapitule les résultats que j'ai obtenus :

Spectres	Origines
Second spectre de l'hydrogène.	H ²
Premier groupe pos. de l'azote	N ²
Second groupe pos. de l'azote	N
Groupe nég. de l'azote	N
Groupe de Cy : 3883 et 4212	N
Spectre de CO {	bandes 6079, 5610, 5198, 4835,
	4511, 4393. O
	bande 4123 O ou C

1° Le second spectre de l'hydrogène occupe parmi ces spectres une place un peu spéciale. Il n'est, à proprement parler, ni un spectre de raies ni un spectre de bandes, et semble devoir occuper un rang intermédiaire entre ces deux catégories. Fulcher (47), Kiuti (48), Richardson et Tanaka (55) y ont distingué les éléments de bandes à trois suites du type de Heurlinger; Croze (49) y avait déjà classé un certain nombre de raies en suites du type de Deslandres. La simplicité de la molécule, qui ne contient que deux électrons, doit lui enlever la possibilité d'émettre plusieurs spectres. Le déplacement d'un électron qui est la cause de l'émission des spectres de raies ne peut se produire sans amener des mouvements de tous les éléments constituant la molécule, mouvements qui semblent à l'origine des spectres de bandes. En d'autres termes, les différentes causes qui produisent ailleurs tantôt l'émission d'un

spectre de raies, tantôt l'émission d'un spectre de bandes, se traduisent toujours, avec la molécule d'hydrogène, par l'émission du second spectre ; celui-ci doit être à la fois le spectre de raie et le spectre de bandes de la molécule d'hydrogène.

2° La plupart des spectres de bandes étudiés sont émis par des atomes. Les spectres de bandes ne sont donc pas obligatoirement émis par des molécules comme il était généralement admis jusqu'ici.

3° Les bandes négatives de l'azote, celles du cyanogène et celles de l'oxyde de carbone sont au nombre des bandes auxquelles s'appliquent le mieux les lois de succession des raies déduites de la théorie de Schwarzschild. Cette théorie attribuant l'émission des bandes aux molécules, les hypothèses qui sont à sa base doivent donc être abandonnées, du moins pour certains spectres. Dans les lois de succession, qui marquent d'ailleurs un grand progrès dans l'étude des spectres de bandes, le sens physique des coefficients est certainement, pour certains spectres, tout autre que le sens proposé.

4° L'atome d'azote peut émettre trois spectres de bandes. Le second groupe positif et le groupe négatif semblent, à la vérité, émis par deux atomes de structures différentes : l'atome neutre et l'atome ionisé. Si l'on admet les images actuelles de la structure des atomes, il faut en conclure que la perte d'un électron extérieur suffit à modifier la région de l'atome intéressée dans l'émission de ces deux spectres ; cette région est donc la couche extérieur d'électrons.

Il est curieux de constater que les trois spectres de l'atome d'azote occupent la même région dans l'échelle des fréquences.

5° Les bandes du cyanogène sont émises, elles aussi, par l'atome d'azote. Il est possible que cet atome diffère des deux précédents soit par le degré d'ionisation, soit par la structure de la partie de l'atome où se produit l'émission. La

parenté signalée par Heurlinger entre ces bandes et les bandes négatives suggère une autre solution. Elles peuvent être émises par des atomes identiques, et leur séparation n'être due qu'à des différences entre les conditions où elles sont émises. Or l'émission par l'atome d'azote des bandes du cyanogène semble liée tantôt à des conditions électriques spéciales, tantôt à la présence du carbone. Les variations dans l'intensité relative des bandes d'un même spectre sont, dans certains cas, considérables. Lord Rayleigh (50) en a fourni un exemple remarquable dans une étude récente sur le premier groupe positif de l'azote. Dans l'azote pur, l'intensité relative des bandes de ce groupe n'est pas la même dans la lueur cathodique et la colonne positive. Elle est encore différente dans la phosphorescence émise par l'azote actif où l'émission accompagne la recombinaison en molécules des atomes dissociées : elle varie par addition d'un gaz étranger et même suivant les proportions du mélange. La structure du spectre, liée à la structure de la particule lumineuse, reste identique, mais parmi les fréquences possibles, celles qui sont émises diffèrent suivant la cause de l'émission, c'est-à-dire probablement suivant la déformation initiale de la particule.

6° La dépendance des spectres de bandes et de la composition chimique du milieu n'est pas particulière au spectre du cyanogène, Smithells (51) l'avait déjà signalée pour les spectres de bandes du carbone et de ses composés. Elle se produit pour le spectre de bandes que j'ai attribué à l'atome d'oxygène. Cette dépendance est si étroite que ce spectre et celui de l'atome d'azote ont été constamment attribués à des corps composés : l'oxyde de carbone et le cyanogène. Il semble donc que des spectres de bandes émis par des atomes peuvent être caractéristique de l'existence d'un composé ou du moins de la coexistence des corps simples susceptibles de donner ce composé.

7° L'action des deux corps simples l'un sur l'autre peut

évidemment se produire en dehors de toute combinaison effective, le second corps n'intervenant que pour modifier les mouvements des particules électrisées et la nature des chocs qui produisent l'émission. Mais l'émission de spectres de bandes au cours de dissociations ou de combinaisons auxquelles ils sont intimement liés permet une autre hypothèse. L'évolution de la structure des particules, les échanges et les pertes d'énergie au cours de certaines dissociations ou combinaisons doivent être des causes d'émission. Quand il s'agit du spectre d'un atome issu d'une molécule, les fréquences émises doivent dépendre des liaisons de cet atome avec le reste de la molécule. Un tel spectre, quoique spectre d'atome, peut rester caractéristique de la rupture de certaines valences.

8° Les spectres de bandes ne sont donc pas émis selon un mécanisme uniforme et la théorie quantique de Schwarzschild n'a pas la portée générale qu'on lui a prêtée. Ils diffèrent, sous ce rapport, complètement des spectres de raies. On ne doit pas s'en étonner : l'émission de ces derniers spectres est due au déplacement d'un seul électron, c'est-à-dire à une déformation très localisée due à des chocs d'une nature particulière. L'émission des spectres de bandes suit des déformations intéressant toute une région, sinon la totalité de la particule. Il est naturel de trouver parmi ces déformations d'ensemble et leurs causes, plus de variété que dans les déformations locales et uniformes auxquelles sont dus les spectres de raies.

Marseille, le 17 décembre 1924.

M. DUFFIEUX.

BIBLIOGRAPHIE

1. SCHWARZSCHILD. — *Bert. Bericht.*, t. XIV, p. 548 (1916).
2. DESLANDRES. — *C. R.*, t. CXXXVII, p. 1013 (1903).
3. HAMY. — *C. R.*, t. CLVII, p. 142 (1913).
4. NAGAOKA. — *Phil. Mag.*, t. VII, p. 445 (1904).
5. STARK. — *Atom. Dynamik.*, t. III (1915).
6. W. RITZ. — *Astr. Jour.*, t. XXXV, p. 75 (1912).
7. KILCHLING. — *Zeit. fur Wiss. Phot.*, t. XV, p. 293 (1916).
8. MICHELSON. — *Phil. Mag.*, t. XXXIV, p. 280 (1892).
9. GEHRCKE et LAU. — *Zeits. fur Instr.*, t. XLI, p. 99 (1921).
10. MERTON. — *Proc. of the Roy. Soc.* sér. A, t. XCI (1915);
Phil. Transac., A. t. CCXXII, p. 369 (1922).
11. BUISSON et FABRY. — *J. de Phy.*, sér. 5, t. VII, p. 442 (1912).
12. SCHONROCK. — *Ann. der Phy.*, t. XX, p. 995 (1906); t. XXII,
p. 209 (1907).
13. STARK. — *Jahrbuch. der Radio*, t. XII, p. 349 (1915).
14. HULBURT. — *Phy. Rew.*, t. XXII, p. 24 (1923).
15. LORD RAYLEIGH. — *Nat.*, t. VIII, p. 474 (1873).
16. MICHELSON. — *Astr. Jour.*, t. II, p. 251 (1895).
17. LLOYD TAYLOR. — *Astr. Jour.*, t. LVI, p. 16 (1922).
18. HULBURT. — *Astr. Jour.*, t. LV, p. 399 (1922).
19. GOUY. — *J. de Phy.*, t. I, p. 3 (1920).
20. MEUNIER. — *C. R.*, t. CLII, p. 1760 (1911).
21. PEROT. — *C. R.*, t. CLVI, pp. 123, 310, 1678 (1913).
22. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, t. XXIX, p. 274 (1915).
23. WOOD. — *Phy. Zeitschr.*, t. VIII, p. 607 (1907).
24. FARRY et JOBIN. — *Journ. de Phy.*, sér. 4, t. III, p. 202 (1904).
25. FABRY et BUISSON. — *Journ. de Phy.*, sér. 4, t. VII, p. 417
(1908).
26. DUFOUR. — *Thèse Paris* (1906).
27. GEHRCKE et LAU. — *Ann. der Phy.*, t. LXVII, p. 388 (1922).
28. STARK. — *Astr. Jour.*, t. XXV, p. 23 (1907).
29. WILSAR. — *Phy. Zeitsch.*, t. XII, p. 1091 (1911).
30. RUCHART. — *Ann. der Phy.*, t. LXXI, p. 377 (1924).
31. KREFFT. — *Ann. der Phy.*, t. LXXV, p. 75 (1924).
32. VEGARD. — *Phil. Mag.*, sér. 6, t. XLI, p. 558 (1921).
33. FULCHER. — *Astr. Jour.*, t. XXV, p. 101 (1912).
34. RAU. — *Ann. der Phy.*, sér. 4, t. LXXIII, p. 266 (1924).

35. WOOD. — *Phil. Mag.*, t. XLIV, p. 538 (1922).
 36. HUDDLESTON. — *Phy. Rew.*, sér. 2, t. XVIII, p. 327 (1921).
 37. WIEN. — *Ann. der Phy.*, sér. 4, t. LXIX, p. 325 (1922).
 38. R.-T. BIRGE. — *Astr. Jour.*, t. XXXIX, p. 50 (1914).
 39. FORTRAT. — *Jour. de Phy.*, sér. 6, t. V, p. 33 (1924) ; SAHA et SUR. — *Phil. Mag.*, t. XLVIII, p. 421 (1924).
 40. DUFFIEUX. — *C. R.*, t. CLXXVIII, p. 1966 (1924).
 41. DESLANDRES. — *C. R.*, t. CXXXIX, p. 1174 (1904).
 42. RUNGE et GROTIAN. — *Phy. Zeitsch.*, t. XV, p. 545 (1914).
 43. HEURLINGER. — *Zeitsch. fur Phy.*, t. I, p. 82 (1920).
 44. DESLANDRES. — *C. R.*, t. CVI, p. 842 (1888).
 45. HULTEN. — *Ann. der Phy.*, sér. 4, t. LXXI, p. 41 (1923).
 46. LOOS. — *Thèse Lund.* (1903).
 47. FULCHER. — *Astr. Jour.*, t. XXXVII, p. 60 (1913).
 48. KIUTI. — *Jap. Jour. of Phy.*, t. I, p. 29 (1922) ; *Phy. Math. Soc. of Jap.*, t. V, p. 9 (1923).
 49. CROZE. — *Thèse Paris* (1913).
 50. LORD RAYLEIGH. — *Proc. of the Roy. Soc.*, sér. A., t. CII, p. 453 (1923).
 51. SMITHELLS. — *Phil. Mag.*, sér. 6, t. I, p. 476 (1901).
 52. GOUY. — *Ann. de Phy.*, sér. 9, t. XIII, p. 188 (1920).
 53. BUISSON et JAUSSEMAN. — *C. R.*, t. CLXXX, p. 505 (1925).
 54. F. REICHE. — *Verh. der Deut. Phy. Gesell.*, t. XV, p. 3 (1913).
 55. RICHARDSON et TANAKA. — *Proceed. Roy. Soc.*, t. CVI, p. 663 (1924).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre premier. — Causes d'élargissement des raies spectrales.	4
Chapitre II. — Mesure de la largeur des raies spectrales .	15
Chapitre III. — Appareils.	21

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre IV. — Second spectre de l'hydrogène	28
Chapitre V. — Spectres de bandes de l'azote	40
Chapitre VI. — Groupe négatif de l'azote.	51
Chapitre VII — Spectre du cyanogène	58
Chapitre VIII — Spectre de l'oxyde de carbone	64
CONCLUSION	70
BIBLIOGRAPHIE	74

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'azote actif

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Mars 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

